

Joselaine Cirleide Santos Gomes

Difusão do Cloreto de níquel em diferentes meios

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Coimbra, 2011



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Joselaine Cirleide Santos Gomes

Difusão do Cloreto de níquel em diferentes meios

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, área de
especialização em Controlo da Qualidade e Ambiente**

Orientador: Dra Ana Cristina Faria Ribeiro

Setembro de 2011

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

O meu primeiro agradecimento vai para a instituição onde tenho adquirido conhecimentos e às pessoas com quem estudei e aprendi, dos colegas aos professores, que estão a fazer do meu percurso académico, um período enriquecedor no plano técnico e humano, a eles fico a dever tal mérito.

À Professora Dra. Ana Cristina Faria Ribeiro por todo o apoio e disponibilidade demonstrados ao longo deste projecto, pela simpatia, pelas chamadas de atenção, pelas palavras de encorajamento e de força.

Ao Ex.mo Sr. Professor Doutor Victor Manuel de Matos Lobo pela sua simpatia e disponibilidade bem como pelos conhecimentos transmitidos.

Obrigada a todos os estagiários que dividiram o laboratório comigo, pela simpatia, pela amizade, pela disponibilidade e atenção. Agradeço em especial, à Marisa, à Cecília e à Marigese, por me terem acompanhado mais de perto em muitos momentos desta caminhada.

A todos os meus, irmãos, familiares, e amigos que sempre acreditaram em mim e que sempre me deram força para continuar.

E, a ti Arafam, por todo o amor, carinho e paciência demonstrado ao longo desta caminhada.

A meus pais o meu agradecimento profundo por tudo o que fizeram por mim.

A todos eles muito obrigado!

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iv
Abstract	v
1.Introdução	2
1.1 Importância dos sistemas em estudo	3
1.1.1 Em diferentes pHs	3
1.1.2 Xantinas: estrutura e sua importância	4
1.2 Perspectiva da situação actual sobre a determinação de coeficientes de difusão.....	6
1.3 Conceitos gerais de difusão.....	9
1.3.1 Leis de Fick para a difusão.....	10
2.Resultados e discussão	19
2.1 Coeficientes de difusão ternários em soluções aquosas de NiCl_2 (1) + NaCl (2)	19
2.2 Coeficientes de difusão ternário em soluções aquoso de NiCl_2 (1) + HCl (2)	24
2.3 Coeficientes de difusão ternário em soluções aquoso de NiCl_2 (1) + Teofilina (2)	28
2.4 Coeficientes de difusão ternário em soluções aquoso de NiCl_2 (1) + cafeína (2).....	30
3.Conclusão.....	34
4.Procedimento Experimental	37
4.1 Reagentes	37
4.2 Preparação das soluções	37
4.3 Equipamento Experimental	39
4.3.1 Realização de uma experiência - tipo.....	41
4.4. O método de dispersão de Taylor.....	42
4.4.1 Conceitos gerais [55,56].....	42

4.4.2 Teoria do método [55,56]	47
4.4.3 Análise de resultados e estimativa de parâmetros [16-18]	49
Referências	57

Resumo

O desenvolvimento da tecnologia e da ciência tem vindo a exigir um conhecimento cada vez mais rigoroso das propriedades termodinâmicas e de transporte das soluções electrólitos. De entre as várias propriedades de soluções, a difusão do cloreto de níquel em meio aquoso na presença de diferentes componentes e em diferentes concentrações é o tema em relação ao qual temos vindo a desenvolver um trabalho experimental.

A influência do cloreto de sódio e de ácido clorídrico na difusão de cloreto de níquel em soluções aquosas foi investigada, usando o método de dispersão de Taylor para medir coeficientes de difusão mútua ternários para soluções aquosas de $\text{NiCl}_2 + \text{NaCl}$, e $\text{NiCl}_2 + \text{HCl}$, a 298,15 K e no intervalo de concentrações entre (0,000-0,050) mol.dm^{-3} , para cada soluto. Esses resultados foram interpretados com base nos coeficientes de difusão mútua que foram estimados a partir das equações de Nernst.

Numa segunda parte deste trabalho foram medidos coeficientes de difusão mútua para os sistemas envolvendo metil-xantinas (i.e., NiCl_2 +teofilina e NiCl_2 +Cafeína), a mesma temperatura, usando a mesma técnica e no intervalo de concentrações entre (0,001-0,050) mol dm^{-3} . Os resultados são comparados com os obtidos para os sistemas binários $\text{H}_2\text{O}+\text{NiCl}_2$, $\text{H}_2\text{O}+\text{teofilina}$ e $\text{H}_2\text{O}+\text{cafeína}$, já publicados.

Estes dados permitem-nos ter uma melhor compreensão da estrutura destes sistemas ternários e seus comportamentos termodinâmico. Por exemplo, é possível tirar conclusões sobre a influência deste electrólito na difusão de qualquer um dos componentes em estudo, ou obter informações de alguns parâmetros, tais como o número de moles de cada componente transportados por mole do outro componente impulsionado pelo seu próprio gradiente de concentração.

Abstract

The developments of technology and science have been demanding a more thorough knowledge of transport and thermodynamic properties of electrolyte solutions. Among the various properties of solutions, the diffusion of nickel chloride in aqueous medium in the presence of different concentrations in different components and is the theme for which we have developed an experimental work.

The influence of sodium chloride and hydrochloric acid on the diffusion of aqueous nickel chloride has been investigated by using Taylor dispersion to measure ternary mutual diffusion coefficients for aqueous solutions of $\text{NiCl}_2 + \text{NaCl}$ and $\text{NiCl}_2 + \text{HCl}$ at 298.15 K and carrier concentrations from (0.000 to 0.050) $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ for each solute. These results were interpreted based on mutual diffusion coefficients estimated using Nernst equations.

In the second part of this work were measured mutual diffusion coefficients for systems involving methylated xanthines ($\text{NiCl}_2 +$ theophylline (THP) and $\text{NiCl}_2 +$ caffeine), the same temperature, using the same technique and the concentration range between (0,001-0,050) mol dm^{-3} . The results are compared with those obtained for the binary systems $\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{theophylline}$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{caffeine}$, already published.

These data permit us to have a better understanding of the structure of this ternary's systems and its thermodynamic behaviour. For example, it is possible to take conclusions about the influence of this electrolyte in diffusion of the any solutes under study, and to estimate some parameters, such as the number of moles of each component transported per mole of the other component driven by its own concentration gradient.

Capítulo 1

Introdução

1.Introdução

A necessidade de um conhecimento cada vez mais rigoroso das propriedades de transporte de soluções aquosas deve-se não só às exigências do desenvolvimento da ciência fundamental e aplicada (e.g., medicina, prevenção anti-corrosiva), mas também à implicação que estas soluções têm sobre a natureza, incluindo os mecanismos biológicos de todos os organismos [1].

Este projecto prende-se com uma das propriedades das soluções, isto é, com o estudo dos coeficientes de difusão mútua, D , em soluções aquosas de sistemas químicos envolvendo iões de níquel em diferentes meios. A sua importância deve-se, por exemplo, à exposição da população a este ião metálico através de diferentes fontes [2,3] (por exemplo, água potável, alimentos, sumos farmacêuticos activos e excipientes, e através de ligas de fundição odontológica), e aos seus possíveis efeitos adversos (por exemplo, efeitos cancerígenos e mutagenicos, tóxicos e alérgicos).

No entanto, a compreensão destes sistemas complexos ainda não foi bem estabelecida, e, conseqüentemente, sua caracterização é muito importante, ajudando-nos a compreender a sua estrutura, e modelá-los para aplicações práticas. Embora vários estudos têm sido realizados sobre as propriedades termodinâmicas de soluções aquosas envolvendo o ião níquel e outros solutos (por exemplo, coeficientes de actividade [4,5]), poucos têm tido em conta o estudo das suas propriedades de transporte [6-8], especialmente os coeficientes de difusão mútua, que fornecem uma medida da mobilidade molecular, factor importante para a preservação de materiais biológicas.

Este trabalho tenta preencher esta lacuna, apresentando dados sobre esta propriedade de transporte para sistemas químicos, envolvendo electrólitos e xantinas com iões metálicos. De facto, após cuidadosa pesquisa bibliográfica, verificam-se que existem apenas algumas publicações dedicadas ao estudo da difusão binária do cloreto de níquel em soluções aquosas [9,10] existindo poucos dados disponíveis na literatura para sistemas aquosos ternários envolvendo cloreto de níquel e outros componentes.

As interacções desses compostos com iões de metal são de grande interesse biológico, uma vez que estes sistemas desempenham um papel dominante nas interacções bioquímicas.

No trabalho, é usado o método de dispersão de Taylor [11-13] para medir esses coeficientes de difusão mútua ternária para soluções aquosas de $\text{NiCl}_2+\text{NaCl}$, NiCl_2+HCl , $\text{NiCl}_2+\text{teofilina}$, $\text{NiCl}_2+\text{cafeína}$ a 298,15 K.

O método de Taylor é baseado na dispersão de uma pequena quantidade de solução, quando injectada num solvente (ou noutra solução com os mesmos componentes mas de diferente concentração) em fluxo do tipo laminar, através de um tubo de secção circular. A dispersão resulta da acção combinada da difusão molecular radial, produzida pelo gradiente de concentração, e do gradiente de velocidades. Este fenómeno é detectado à saída do tubo por intermédio de equipamentos adequados, como, por exemplo, o detector de índice de refração. [14,15]

O método de dispersão de Taylor sofreu grande desenvolvimento, sendo das técnicas mais empregues para determinações de coeficientes de difusão em líquidos em virtude da simplicidade dos equipamentos usados, da sua versatilidade e rapidez de execução.

1.1 Importância dos sistemas em estudo

1.1.1 Em diferentes pHs

Recentemente, o nosso grupo de investigação tem manifestado interesse em dados sobre essa propriedade para sistemas químicos envolvendo iões de níquel em diferentes electrólitos mistos, tais como $\text{NiCl}_2\text{-NaCl-água}$ e $\text{NiCl}_2\text{-HCl}$ em água, para o qual os dados são escassos. Este trabalho foi motivado pelo fato de que iões de níquel são um dos mais móveis e um dos iões de metais pesados com uma boa biodisponibilidade, presentes em diferentes fontes [2,3] (por exemplo, água potável, alimentos, ingredientes farmacêuticos activos e excipientes, e odontológica ligas dentárias), e pela possibilidade que a difusão de sais de níquel pode produzir fluxos acoplados de outros sais dissolvidos.

De facto, o estudo dos coeficientes de difusão a diferentes pHs é muito interessante e de grande interesse biológico visto, por exemplo, a grande diversidade de pHs no corpo humano.

No entanto, após uma pesquisa bibliográfica, constatámos que existem apenas algumas publicações dedicadas ao estudo da difusão binária de cloreto de níquel em soluções aquosas. [9,10]

1.1.2 Xantinas: estrutura e sua importância

A cafeína (3,7 dihidro-1,3,7 trimetil-1H-purina-2,6 diona) normalmente chamada de 1,3,7-trimetilxantina e a teofilina (3,7dihidro-1,3trimetil-1H-purina-2,6 diona) habitualmente designada 1,3dimetilxantina, são umas das metil-xantinas que pertencem a família química dos alcalóides. Todas são derivadas da purina (o grupo xantina é o 2,6-dioxopurina). A teofilina é uma dimetil-xantinas, com dois grupos metilo, em contraste com a cafeína, que possui três. No entanto a cafeína e a teofilina tem uma boa solubilidade em água a temperatura ambiente, enquanto que a teobromina (outra dimetil xantina) é totalmente insolúvel em água a mesma temperatura, razão pela qual não foram apresentados estudos em relação a mesma.

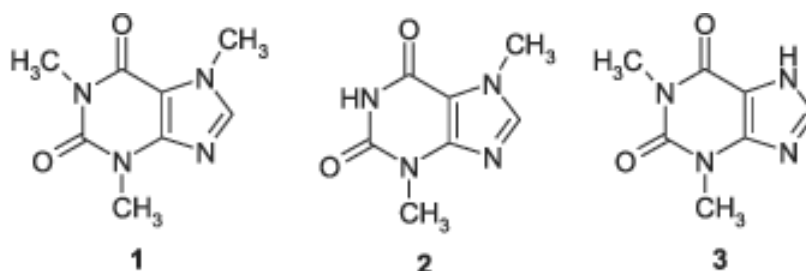


Figura 1. Estrutura química das metilxantinas; **1:** cafeína, **2:** teobromina, **3:** teofilina

A cafeína pode ser encontrado em algumas plantas, existe naturalmente em algumas bebidas e é também utilizada como agente farmacológico, sendo um estimulante do sistema nervoso central. Osteoporose, deformações no feto, infertilidade, problemas cardíacos, fibrose cística do peito e úlceras são alguns dos diagnósticos facilmente associados ao consumo de cafeína em quantidades elevadas e por elevados períodos de tempo [16]. No entanto, além desses efeitos, a cafeína, consumida moderadamente, apresenta acção antioxidante, actuando no combate aos radicais livres e diminuindo consequentemente os riscos de desenvolvimento de doenças cardiovasculares e alguns tipos de cancro.

A teofilina (THP), é encontrado nas folhas de *Camellia sinensis* (uma planta medicinal que cresce principalmente em climas tropicais e subtropicais), e que está envolvido em diferentes acções terapêuticas, como broncodilatador de drogas na doença pulmonar obstrutiva crónica [17,18], relaxamento dos músculos e aumento da pressão arterial.

O estudo do comportamento destes metil-xantinas e seus derivados como ligantes pode ser muito úteis porque as interacções de iões metálicos com purina e pirimidina, bases nucleotídicas, são de grande interesse biológico, devido aos seus efeitos sobre a estabilidade, conformação, replicação e transcrição do DNA. Esses dois compostos, estruturalmente relacionados, são usados para comparar os efeitos das ligações de iões metálicos na purina nos lugares N₇ e O₆. A cafeína tem um grupo CH₃ na posição N₇ que bloqueia a interacção de catiões metálicos com o átomo N₇, enquanto que na teofilina o N₇ é acessível para coordenação com iões metálicos [19]. As estruturas químicas de cafeína e teofilina são mostradas na Fig.1.

Na verdade, alguns metais têm sido investigados em diferentes materiais vegetais, a fim de estabelecer o seu intervalo de concentração normal e definir o seu papel em plantas medicinais no tratamento humano. O controlo de metais, como um método de reconhecimento de padrões é uma ferramenta promissora na caracterização e / ou padronização de terapias. Por exemplo, certos autores mediram quantidades significativas de cálcio, cobre, potássio, lítio, magnésio, sódio, níquel, e zinco, detectado em derivados farmacêuticos de *Hypericum perforatum* [20], por meio de técnicas atómicas. Um dos desafios na garantia de qualidade de plantas medicinais é a sua padronização e autenticação, um tema de interesse crescente. Se as espécies

metálicos estão correlacionados com a origem geográfica ou da fabricação de produtos farmacêuticos, eles podem ser importantes para assegurar a qualidade de plantas medicinais. Assim, uma vez que as interações de cafeína e teofilina com iões metálicos são de grande interesse biológico, esses podem desempenhar um papel dominante em muitas interações bioquímicas. O nosso interesse em estudos de coeficientes de difusão em sistemas ternários envolvendo teofilina, cafeína e iões de níquel pode ser justificado a partir destes fatos.

Apesar de existirem dados publicados de coeficientes de difusão de cloreto de níquel em diferentes meios a 298,15 K [9], verificou-se, contudo, não existem ainda dados na literatura sobre coeficientes de difusão mútua de cloreto de níquel para as mesmas concentrações, na presença de teofilina e cafeína disponíveis para aplicações farmacêuticas *in vivo*. Por essa razão, no presente estudo, foram medidos coeficientes de difusão mútua diferencial ternária (D_{11} , D_{22} , D_{12} e D_{21}) em soluções aquosas de cloreto de níquel em concentrações transportadora 0,001 mol dm⁻³ e 0,010 mol dm⁻³, na presença de teofilina e cafeína a 298,15 K., através da técnica de dispersão de Taylor.

1.2 Perspectiva da situação actual sobre a determinação de coeficientes de difusão

O conhecimento actual das medidas quantitativas do processo de difusão é ainda bastante limitado, apesar do grande esforço experimental e teórico que tem vindo a ser desenvolvido [21,22]. Sendo certo que as medidas experimentais dessas propriedades de transporte exigem bastantes cuidados, ainda não há teorias suficientemente desenvolvidas, a ponto de permitirem o cálculo de coeficientes de difusão mútua dispensando o recurso à experimentação. Isto deve-se à complexidade das soluções pois, por exemplo, em soluções electrolíticas [23-25], para além da possibilidade da existência de iões livres ou complexados e de moléculas de água, consoante o sistema em estudo, poderão ainda existir outras entidades tais como pares iónicos ou outro tipo de agregações, incluindo ou não moléculas de água, nas respectivas estruturas. Através de uma cuidada e exaustiva pesquisa na literatura científica, podemos encontrar uma grande parte dos trabalhos publicados [1,26-29] que de alguma forma propõem

equações teóricas e semi-empíricas para o cálculo de coeficientes de difusão, D , em soluções electrolíticas e não electrolíticas, pelo que apenas se focam aqui os pontos principais e a sua evolução no tempo. Também se poderá ainda dizer que não há por enquanto nenhuma equação capaz de prever com o rigor desejado na Química-Física, a variação do D com a concentração.

Até cerca de 1955, o estudo do processo de difusão incidiu em sistemas constituídos por um só electrólito e um só solvente, sistemas tratados como binários, sendo assim possível aplicar as soluções das equações das leis de Fick para determinadas condições iniciais [1,26-29]. O estudo da difusão em soluções de electrólitos teve o seu início em 1855 com o trabalho teórico de Fick [27], sendo, contudo, Graham [27] o pioneiro no tocante a estudos experimentais sobre difusão em líquidos. Em 1888, Nernst [27] considerou que a força responsável pela difusão em electrólitos univalentes era o gradiente de pressão osmótica e desenvolveu uma equação válida apenas para concentrações infinitesimais. Haskell [30] desenvolveu idêntico raciocínio para electrólitos polivalentes. Anos mais tarde, Gibbs e, posteriormente, Guggenheim, Hartley, Onsager e Fuoss [29], identificaram essa força como sendo o gradiente de potencial químico da substância difundente. Surge então uma nova equação para o cálculo do valor do coeficiente de difusão, conhecida como "equação de Nernst–Hartley" [29], aplicável a um leque de concentrações mais alargado. Resultados idênticos são também obtidos através de uma descrição linear macroscópica (usada na derivação da equação de Nernst-Hartley), visando o estudo do comportamento de sistemas quando sujeitos a processos de transporte e que, por isso, não estão em equilíbrio termodinâmico. Existem na literatura alguns trabalhos, tais como as obras apresentadas por Tyrrell [28] e Harned [31, 32], e outros artigos que esclarecem tal assunto, pelo que a sua descrição não será aqui apresentada. O alargamento da equação de Nernst–Hartley a soluções de concentração significativa só foi possível a partir de 1932, quando Onsager e Fuoss [29] incluíram naquela equação o efeito electroforético em difusão. Mais tarde (1971) Pikal [33] considerou também o efeito electroforético, mas numa perspectiva ainda mais abrangente. As equações de Onsager e Fuoss e de Pikal são o resultado do aperfeiçoamento das de Nernst e Hartley passando agora a contemplar as interacções electrostáticas. Exemplo relevante é o parâmetro a [34], denominado “distância mínima de aproximação entre os iões”. Dado, contudo, que não é possível determinar por medição directa o seu valor, procederemos a uma análise

cuidada dos métodos envolvidos na sua estimativa, bem como da sua influência na obtenção de coeficientes de difusão. Todavia, embora essas equações conduzam a valores aceitáveis de coeficientes de difusão em soluções diluídas de electrólitos, a sua aplicabilidade a soluções mais concentradas não é satisfatória, sendo significativas as diferenças entre os resultados teóricos e os experimentais. Apesar destas limitações, é dada particular importância a essas equações. Tratando-se de equações resultantes de formalismos teóricos, têm vindo a servir de base ao desenvolvimento de outras, com a introdução de novos factores (número de hidratação, viscosidade da solução, etc.), numa tentativa de alargamento da sua aplicabilidade às curvas experimentais determinadas em soluções mais concentradas. De facto, a ausência de uma teoria capaz de prever com exactidão a difusão de electrólitos em soluções de concentração superior a $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ e a falta de dados experimentais para determinados sistemas, justificam o aparecimento de equações de natureza semi-empírica e empírica. Quanto às semi-empíricas, destacam-se os trabalhos apresentados por diferentes autores [33-35]), contemplando fenómenos diversos tais como variação de viscosidade, hidratação, associação e hidrólise [1, 26-29, 32,33, 35]. Nas equações empíricas, a representação do coeficiente de difusão em função da concentração, através de equações polinomiais propostas por Emanuel, Hatfield, Albright, Miller, Rard e Daniel, respectivamente em 1963, 1966, 1975, 1980, 1985 e 1991, é também uma via possível de estimar o valor dessa grandeza, apesar das limitações da sua aplicabilidade [36-38]).

Quanto ao comportamento da difusão de não-electrólitos em soluções aquosas, destacam-se as equações resultantes de formalismos teóricos de natureza hidrodinâmica (Stokes-Einstein [1] , Hartley [1] , Onsager e Fuoss [1]) e cinética (Eyring [1]), e ainda outras de natureza semi-empírica (e.g., Gordon) [1] , e empíricas [39, 41-44]. Para além da estimativa de coeficientes de difusão, estas equações permitem-nos ainda obter estimativas de vários outros parâmetros, tais como factores termodinâmicos, F_T , raios de Stokes e energias de activação do processo de difusão.

Em estudos experimentais de difusão em sistemas multicomponentes, o fluxo de qualquer componente pode ser afectado pelos gradientes de todos os outros, e por isso há que recorrer ao uso de soluções resultantes de equações de fluxo mais gerais. Porque os fluxos de soluto interagem, por vezes muito fortemente, a difusão nesse tipo de sistemas pode diferir significativamente da difusão em sistemas binários [1, 27, 28]. No

sentido de dar uma perspectiva mais abrangente acerca dos trabalhos que têm vindo a ser realizados no âmbito da difusão em sistemas ternários, referir-nos-emos a um excelente trabalho de revisão elaborado por Tyrrell em 1984 [28] e a alguns trabalhos posteriores [39-41]. Especial relevo será dado aos trabalhos apresentados por Leaist, com cujo grupo de trabalho temos vindo a colaborar, e que vem sendo referido pela comunidade científica como um dos principais responsáveis pelo desenvolvimento destas matérias.

Quanto a uma perspectiva da situação actual sobre os métodos experimentais usados na determinação de D , eles podem ser distribuídos em 2 grupos, de acordo com as leis de Fick em que se baseiam para um sistema unidimensional. O 1º inclui os métodos de Clack e de Stokes, ambos conhecidos por métodos de estado estacionário, enquanto que o 2º incorpora o método condutimétrico de Harned, método da célula de capilares de terminal aberto, o método de Taylor e outros [1,26-29,32-33]. Entre os vários métodos ainda hoje utilizados [39-41], destacam-se dois pela sua simplicidade e precisão dos seus resultados: método conductimétrico da célula de capilares abertos e método de Taylor.

O conhecimento de D tem manifestamente contribuído para uma maior compreensão de diversos fenómenos de grande impacto, por exemplo ambiental, estrutural e biológico, razão pela qual na última década o nosso grupo de investigação tem vindo a dedicar grande parte do seu trabalho à respectiva determinação

1.3 Conceitos gerais de difusão

Entende-se por difusão, quando numa solução existe um gradiente de concentração e, na ausência de correntes de convecção, se produz um fluxo espontâneo de matéria no sentido de reduzir essa diferença de concentração, o que pode ser interpretado como o resultado de movimentos permanentes das partículas existentes em solução conhecidos como Movimentos Brownianos.

A difusão assim descrita é um fenómeno irreversível de especial importância na Natureza, impondo limites em muitos processos químicos, biológicos, geológicos e ambientais e sendo observado em todos os estados físicos da matéria.

A sua quantificação é avaliada através do coeficiente de difusão de cada electrólito, grandeza que relaciona o fluxo de matéria com o seu gradiente de concentração, representando a facilidade com que cada soluto em particular se move num solvente determinado.

Nesta actividade o processo de difusão utilizado foi o de difusão mútua, que se relaciona com a difusão de duas soluções do mesmo componente, mas em concentrações diferentes, criando desta forma um gradiente de concentrações responsável pelo transporte de matéria.

Pode-se ainda definir [42]:

-autodifusão (self-diffusion), é a difusão num líquido puro, tal como a difusão de água em água;

-intradifusão (intradiffusion), é definido como difusão mútua entre dois componentes quimicamente equivalentes.

Apesar do processo de difusão ser um fenómeno tridimensional, a maioria dos métodos experimentais de estudo da difusão restringem-no a um processo unidimensional, de forma a simplificar o seu tratamento matemático.

1.3.1 Leis de Fick para a difusão

Considere-se a difusão num sistema de multicomponentes segundo uma só direcção, por exemplo, segundo o eixo dos xx . Considere-se, ainda, J a quantidade de matéria, em gramas, moles, ou outra unidade, que atravessa, por unidade de tempo, a unidade de área de um plano perpendicular ao eixo de difusão.

A primeira lei de Fick para a difusão (1.3.1.1) diz-nos que, para um dado componente i , esta quantidade de matéria é proporcional ao seu gradiente de

concentração, e que a constante de proporcionalidade é o coeficiente de difusão, D , do sistema.

$$-(J_i) = \sum_{j=1}^q D_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (i=1,2,\dots,q) \quad (1.3.1.1)$$

onde c representa a concentração e $\partial c / \partial x$ o gradiente de concentração na direcção de x e ij representa o efeito do fluxo do ião j no comportamento do ião i e q o numero de componentes independentes existentes nesse sistema. A diferenciação da concentração em relação a x é parcial, uma vez que c pode ser, também, dependente do tempo. Para que D seja positivo introduz-se o sinal negativo na expressão, pois se x aumentar no sentido do fluxo a diferencial é negativa [43].

1.3.1.1 Aplicação das leis de Fick em sistemas binários

Considere-se a difusão num sistema binário nas circunstâncias acima descritas. A primeira lei de Fick para a difusão (1.3.1.3) num sistema binário será dada por

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.3.1.2)$$

No caso de um sistema onde o volume permanece constante é conveniente utilizar como referência um sistema onde os fluxos são definidos em relação a um plano, através do qual não ocorre transferência de volume.

Para um sistema unidimensional tem-se

$$J_A^V V_A + J_B^V V_B = 0 \quad (1.3.1.3)$$

onde J_A^V e J_B^V são os fluxos em moles, por unidade de área e unidade de tempo, dos componentes A e B. Os índices superiores indicam que o volume dos planos é fixo, V_A e V_B são os respectivos volumes parciais. Os fluxos podem ser escritos como

$$\begin{aligned} J_A^V &= -D_A^V \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ J_B^V &= -D_B^V \frac{\partial c_B}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.3.1.4)$$

onde c_A e c_B representam as concentrações de A e B em moles por unidade de volume. Juntando as equações (1.3.1.3) e (1.3.1.4), obtemos

$$D_A^V V_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B^V V_B \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0 \quad (1.3.1.5)$$

onde

$$-D_A^V V_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad \text{e} \quad -D_B^V V_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \quad (1.3.1.6)$$

definem, respectivamente, o volume de A e o volume de B transferidos, por unidade de tempo através de uma área unitária do plano considerado.

Da definição de volume parcial, num sistema binário

$$V_A c_A + V_B c_B = 1 \quad (1.3.1.7)$$

então

$$V_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + V_B \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0 \quad (1.3.1.8)$$

e de (1.3.1.7) e (1.3.1.8) obtém-se:

$$D_A^V = D_B^V \quad (1.3.1.9)$$

a menos que $V_A = 0$ ou $V_B = 0$. Este coeficiente é denominado por coeficiente de difusão mútua e é representado por D_{AB}^V , D^V , ou simplesmente D cujas unidades são m_2s^{-1} . Neste trabalho o coeficiente de difusão mútua é representado por D .

A Segunda Lei de Fick estabelecida a partir da derivação da equação (1.3.1.2) [44], permite avaliar a variação da concentração com o tempo, t , devido à difusão

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{x=\text{const.}} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1.3.1.10)$$

onde x é considerado de acordo com o referencial escolhido, como já foi referido atrás.

Generalizando para o espaço tridimensional, as Leis de Fick podem ser escritas da seguinte forma [43]:

$$J = -D \text{ grad } c \quad (1.3.1.11)$$

e

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (\text{grad } c) \quad (1.3.1.12)$$

A resolução da equação (1.3.1.12) para um processo unidimensional torna-se possível desde que se considere como constante o valor do coeficiente de difusão relativamente à concentração. Embora esta consideração seja menos rigorosa tratando-se de sistemas reais, ela é usada no campo experimental atendendo a que a força responsável pela difusão é o gradiente de potencial químico, e assim, considera-se que a variação do coeficiente de actividade não é significativa relativamente à diferença de concentrações responsável pela difusão [45]. Nessas condições, é legítimo considerar que obtemos coeficientes de difusão diferenciais com significado termodinâmico bem definido. A determinação experimental dos coeficientes de difusão é descrita pelas Leis de Fick, expressões (1.3.1.2) e (1.3.1.10).

1.3.1.2 Aplicação das leis de Fick em sistemas ternários

Num sistema com mais de dois componentes independentes as leis de Fick são, em geral, inadequadas para escrever o processo de difusão. O fluxo de cada um dos componentes pode ser afectado pelos gradientes de concentração de todos os outros componentes, e esta interacção pode ocorrer quer os componentes sejam iónicos ou moleculares. Restringindo a difusão a um processo unidimensional, o fluxo do componente i é dado pela equação (1.3.1.1).

A Introdução da restrição adicional

$$\sum_{i=1}^q \nabla_i J_i = 0 \quad (1.3.1.13)$$

Onde ∇_i é o volume parcial molar do componente i , permite-nos a eliminação de um dos fluxos, dado que se interrelaciona com os outros através dessa ultima expressão.

Para um sistema ternário (i.e., $q = 3$) e para um referencial a volume constante representado por v , as equações de difusão mútua dos solutos 1 e 2 podem ser descritas através das equações (1.3.1.14) e (1.3.1.15)

$$-(J_1) = (D_{11})_v \frac{\partial c_1}{\partial x} + (D_{12})_v \frac{\partial c_2}{\partial x} \quad (1.3.1.14)$$

$$-(J_2) = (D_{21})_v \frac{\partial c_1}{\partial x} + (D_{22})_v \frac{\partial c_2}{\partial x} \quad (1.3.1.15)$$

onde J_1 , J_2 , $\frac{\partial c_1}{\partial x}$ e $\frac{\partial c_2}{\partial x}$, são os fluxos molares e os gradientes das concentrações do soluto 1 e 2, respectivamente. O índice v representa a estrutura de volume fixo de referência utilizada nestas medições.

Os coeficientes principais de difusão, D_{11} e D_{22} , medem os fluxos dos solutos 1 e 2, respectivamente, produzidos pelo seu próprio gradiente de concentração. Os coeficientes secundários D_{12} e D_{21} medem igualmente os fluxos dos solutos 1 e 2, respectivamente, mas produzidos pelo gradiente de concentração do outro componente. Em soluções diluídas e envolvendo solutos que não interagem, os valores de D_{12} e D_{21} são negligenciáveis dentro da imprecisão do método, e como tal considerados nulos. Não sendo nulos, um valor positivo para estes coeficientes, representado genericamente por D_{ik} ($i \neq k$), indica co-corrente juntamente com o transporte do soluto i desde regiões de mais alta concentração do soluto k para regiões de mais baixa concentração do mesmo soluto. Inversamente, um valor negativo para D_{ik} ($i \neq k$), indicará o contra-corrente acoplado com transporte do soluto i desde regiões de mais baixa concentração do soluto k para regiões de mais alta concentração do mesmo soluto.

Nas condições em que consideramos os valores de D_{12} e D_{21} nulos, os coeficientes de difusão principais D_{11} e D_{22} são idênticos aos valores dos coeficientes de difusão binários dos respectivos solutos, dentro da imprecisão experimental [46,47]. Admitindo ainda que as interações entre solutos são desprezáveis, ($D_{12} = D_{21} = 0$), os coeficientes D_{11} e D_{22} para um dado intervalo de concentrações (soluções muito diluídas) podem também ser estimados através do conhecimento destes últimos em condições limite e dos obtidos em sistemas binários de forças iônicas iguais (1.3.1.16) e (1.3.1.17)

$$D_{11}(I) = D_{11}^0 + (D_1(I) - D_1^0) \quad (1.3.1.16)$$

$$D_{22}(I) = D_{22}^0 + (D_2(I) - D_2^0) \quad (1.3.1.17)$$

onde I representa a força iônica do sistema ternário, D_{11}^0 , D_{22}^0 são os coeficientes de difusão principais limite, D_{11} , D_{22} são os valores dessas mesmas grandezas a concentrações significativas, D_1^0 e D_2^0 os coeficientes de difusão para cada um dos componentes a concentração infinitesimal e D_1 e D_2 representam respectivamente os coeficientes de difusão para cada um dos componentes a concentrações significativas.

Muito embora tais equações devam ser utilizadas como meio de estimativa, e não como veículo ideal para a determinação dos coeficientes principais de difusão, a comparação entre os resultados que delas advêm e os valores obtidos experimentalmente, permite-nos concluir acerca da validade dos seus pressupostos. Por

exemplo, Albright et al. [48], ao verificarem que os coeficientes de difusão ternários de NaHCO_3 e de KHCO_3 em determinadas soluções aquosas ($I \leq 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$), poderiam ser estimados através da aplicação daquelas equações (1.3.1.16) e (1.3.1.17), confirmaram os pressupostos inerentes a elas: a não interação de fluxos, e a ausência de efeitos doutros factores (e.g., a viscosidade e a hidratação).

Capítulo 2

Resultados e Discussão

2.Resultados e discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados dos coeficientes de difusão mútua para quatro sistemas ternários, isto é, soluções aquosas de $\text{NiCl}_2 + \text{NaCl} + \text{água}$, $\text{NiCl}_2 + \text{HCl} + \text{água}$, $\text{NiCl}_2 + \text{teofilina} + \text{água}$ e $\text{NiCl}_2 + \text{cafeína} + \text{água}$, à temperatura de 298.15 K.

Os valores médios dos coeficientes de difusão para esses sistemas ternários, D_{11} , D_{12} , D_{21} e D_{22} , estão apresentados nas Tabelas 1-5, sendo o número total de determinações para cada concentração igual a seis. A boa reprodutibilidade foi observado, tal como é evidenciado pelos pequenos desvios-padrão experimental da média, S_{Dij} . Estes resultados são comparados com os coeficientes de difusão mútua limite, e com os obtidos para os sistemas binários respectivos (i.e., $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$)

2.1 Coeficientes de difusão ternários em soluções aquosas de NiCl_2 (1) + NaCl (2)

Os valores dos coeficientes de difusão para o sistema ternário $\text{NiCl}_2 + \text{NaCl} + \text{água}$ a 298,15 K, D_{11} , D_{12} , D_{21} e D_{22} , estão resumidos na Tabela 1.

Os coeficientes de difusão principais, D_{11} e D_{22} , dão os fluxos molares dos componentes NiCl_2 (c_1) e NaCl (c_2) impulsionados pelos seus próprios gradientes de concentração, respectivamente, e D_{12} e D_{21} dão os fluxos acoplados de cada soluto impulsionado pelo gradiente de concentração do outro soluto. Para a concentração infinitesimal, os valores limites dos coeficientes de difusão principais D_{11} e D_{22} seriam aproximadamente igual aos respectivos valores dos coeficientes de difusão binário, D_1 e D_2 , respectivamente, e D_{12} e D_{21} seriam zero dentro do erro experimental. No entanto, para concentrações finitas, em geral, estes coeficientes de difusão principais são inferiores aos coeficientes de difusão binários de NiCl_2 e NaCl em solução aquosa, respectivamente, e os valores dos coeficientes cruzados D_{12} e D_{21} são diferente de zero.

Tabela1: Coeficientes de difusão ternário, D_{11} , D_{12} , D_{21} e D_{22} , para soluções aquosas de NiCl_2 (c_1) + NaCl (c_2) e os respectivos desvios padrão, S_{Dij} , a 298.15K.

c_1^a	c_2^a	X_1^b	$D_{11} \pm S_D$ $/(10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{12} \pm S_D$ $/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{21} \pm S_D$ $/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{22} \pm S_D$ $/(10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	D_{12}/D_{22}^c	D_{21}/D_{11}^d
0.000	0.050	0.0	0.728 ± 0.010 (-42.3 %) ^e	0.050 ± 0.044	0.246 ± 0.010	1.419 ± 0.001 (-4.8 %) ^f	0.035	0.338
0.001	0.050	0.02	0.712 ± 0.017 (-31.5 %) ^e	-0.003 ± 0.003	0.211 ± 0.026	1.491 ± 0.001 (-4.4 %) ^f	-0.002	0.296
0.001	0.010	0.1	0.719 ± 0.008 (-41.7 %) ^e	0.045 ± 0.030	0.243 ± 0.007	1.419 ± 0.022 (-8.3 %) ^f	0.032	0.338
0.005	0.005	0.5	0.883 ± 0.002 (-21.0 %) ^e	0.143 ± 0.017	0.190 ± 0.018	1.416 ± 0.002 (- 10.4 %) ^f	0.101	0.215
0.001	0.001	0.5	0.760 ± 0.030 (-38.4 %) ^e	0.142 ± 0.070	0.237 ± 0.050	1.461 ± 0.053 (-7.5 %) ^f	0.097	0.312
0.010	0.010	0.5	0.870 ± 0.014 (-16.3 %) ^e	0.137 ± 0.050	0.141 ± 0.011	1.334 ± 0.032 (-13.8 %) ^f	0.103	0.162
0.010	0.001	0.9	1.063 ± 0.020 (2.2 %) ^e	0.320 ± 0.090	0.004 ± 0.001	1.310 ± 0.033 (-17.1 %) ^f	0.244	0.004
0.05	0.000	1.0	1.061 ± 0.005 (1.5 %) ^e	0.294 ± 0.018	0.001 ± 0.002	1.300 ± 0.015 (-19.4 %) ^f	0.226	0.001

^a c_1 e c_2 representam as concentrações de cada electrólito expressas em $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. ^b X_1 é a fracção de NiCl_2 (i.e., $X_1 = c_1/(c_1 + c_2)$) para sistemas ternários. ^c D_{12}/D_{22} dá o número de moles de NiCl_2 transportados por mol de NaCl . ^d D_{21}/D_{11} dá o número de moles de NaCl transportados por mol de NiCl_2 . ^e Estes valores indicados entre parênteses representam os desvios relativos entre os coeficientes de difusão principais de NiCl_2 em NaCl , D_{11} , e os coeficientes de difusão binários de NiCl_2 em soluções aquosas para a mesma concentração, D [9, 22]. ^f Estes valores indicados entre parênteses representam os desvios relativos entre os coeficientes de difusão principais de NaCl em NiCl_2 , D_{22} , e os coeficientes de difusão binários de NaCl em soluções aquosas para a mesma concentração, D . [22]

Como indicado na Tabela 1, D_{11} é menor do que os valores de D_{22} . Em geral, D_{11} e D_{22} , aumentam ou diminuem respectivamente, com a fracção de soluto de NiCl_2 , definida como $X_1 = c_1/(c_1 + c_2)$. Os coeficientes de difusão secundários, são geralmente positivos, indicando os fluxos de co-corrente acoplada. No limite de $X_1 \rightarrow 0$, no entanto, D_{12} é zero porque gradientes de concentração de NaCl não pode conduzir fluxos acoplados de NiCl_2 em soluções que não contêm NiCl_2 . Da mesma forma, D_{21} é zero no limite $X_1 \rightarrow 1$. Os valores do rácio D_{12}/D_{22} mostram que uma mole de NaCl co-transporta, no máximo, 0,2 mole de NiCl_2 , enquanto os valores de D_{21}/D_{11} mostram que uma mole de NiCl_2 pode co-transportar até 0,3 de NaCl .

Em soluções binária de NiCl_2 , a condição de eletroneutralidade requer que iões de Ni^{2+} e Cl^- difundem à mesma velocidade, embora a mobilidade dos iões Cl^- seja aproximadamente três vezes maior do que a mobilidade dos iões Ni^{2+} . Na verdade, o campo eléctrico produzido pelo fluxo do NiCl_2 retarda os iões Cl^- e acelera os iões Ni^{2+} , de modo que eles difundam na mesma velocidade. Quando NaCl é adicionado em soluções de NiCl_2 , o campo eléctrico produzido por um gradiente de concentração NiCl_2 acelera os iões Ni^{2+} , e retarda os iões Cl^- para conduzir a migração de iões de Na^+ na mesma direcção do fluxo de Ni^{2+} e consequentemente, D_{11} vai diminuir e os valores de D_{21} são positivos. Da mesma forma, $D_{\text{Cl}} > D_{\text{Na}}$ e $D_{12} > 0$.

As equações de Nernst [49] (eqs:2.1.1-2.1.6) fornecem valores dos coeficientes de D_{ik} no limite da concentração infinitesimal. Estas equações são muito úteis para a compreensão qualitativa da variação dos coeficientes de D_{ik} .

$$D_{11}^0 = D_{\text{Ni}} + t_{\text{Ni}}(D_{\text{Cl}} - D_{\text{Ni}}) \quad (2.1.1)$$

$$D_{21}^0 = 2t_{\text{Na}}(D_{\text{Cl}} - D_{\text{Ni}}) \quad (2.1.2)$$

$$D_{12}^0 = t_{\text{Ni}}(D_{\text{Cl}} - D_{\text{Na}})/2 \quad (2.1.3)$$

$$D_{22}^o = D_{Na} + t_{Na}(D_{Cl} - D_{Na}) \quad (2.1.4)$$

$$t_{Ni} = \frac{4c_1 D_{Ni}}{4c_1 D_{Ni} + c_2 D_{Na} + (2c_1 + c_2) D_{Cl}} \quad (2.1.5)$$

$$t_{Na} = \frac{c_2 D_{Na}}{4c_1 D_{Ni} + c_2 D_{Na} + (2c_1 + c_2) D_{Cl}} \quad (2.1.6)$$

D_{Ni} , D_{Na} e D_{Cl} são os coeficientes de difusão limite dos iões Ni^{2+} , Na^+ , Cl^- , respectivamente, t_{Ni} e t_{Na} representam a fracção da corrente total conduzido pelos iões Ni^{2+} e Na^+ , respectivamente. Consequentemente, os coeficientes de difusão iónica utilizados nas equações de Nernst podem ser avaliados para o limite da condutividade iónica (ver tabela 2).

Tabela 2: A condutividade iónica limite, e os coeficientes^a de difusão a 298,15K.

Ião	$\lambda_i / (10^{-4} S m^2 mol^{-1})$	$D_i / (10^{-9} m^2 s^{-1})$
Ni^{2+}	53.3	0.71
Na^+	50.1	1.33
H^+	350.1	9.32
Cl^-	76.3	2.03

^acalculados a partir de $D_i = RT\lambda_i / z_i F^2$

Cada coeficiente de difusão principal, D_{ii}^o , pode ser expressa como uma soma de duas contribuições, isto é, coeficiente de difusão pura $D_{ii(D)}$ e coeficiente de difusão electrostático $D_{ik(E)}$ [49], derivado dos iões no campo eléctrico (gradiente de potencial de difusão) gerados por difusão mútua.[49,50] D_{11}^o , por exemplo, é a soma do coeficiente de difusão pura, D_{Ni} , para os iões Ni^{2+} e o termo electrostático $t_{Ni}(D_{Cl} - D_{Ni})$ para a migração de iões Ni^{2+} no campo eléctrico produzido por

gradientes de concentração de NiCl_2 . Os coeficientes de difusão secundários, D_{12} e D_{21} , em contraste, são puramente electrostático.

Na Figura 2.1 os coeficientes de Nernst limite, D_{ik}^0 , e os coeficientes de D_{ik} medidos são comparados com a fracção de soluto de NiCl_2

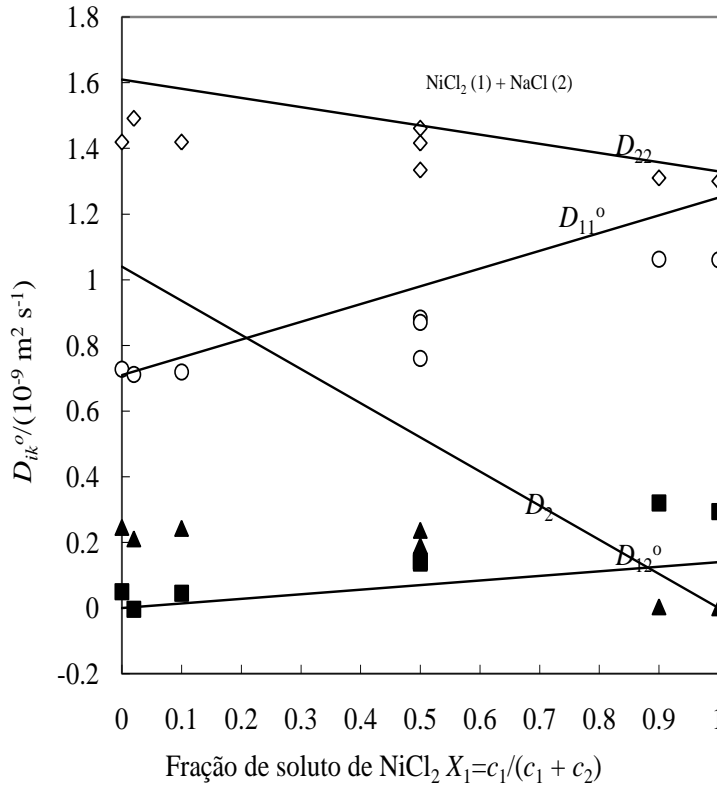


Figura 2.1: Coeficientes de difusão mútua ternário para soluções aquosas de NiCl_2 (c_1) + NaCl (c_2) a 298,15K em função da fracção de soluto de NiCl_2 . Valores D_{ik}^0 limite calculados (eqs 4-7), .Valores medidos: o (D_{11}), ■ (D_{12}), ▲ (D_{21}), ◇ (D_{22}).

Os valores de Nernst D_{11}^0 para a composição limite $X_1 = 0$ e $X_1 = 1$ são D_{Ni} (coeficiente de difusão vestigial (“tracer-diffusion”) do ião Ni^{2+} em suporte de soluções de NaCl) e $3D_{\text{Ni}}D_{\text{Cl}} / (2D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})$ (o coeficiente de difusão mútua binário da solução aquosa de NiCl_2), respectivamente. Da mesma forma, os valores limite D_{22}^0 para $X_1 = 0$ e $X_1 = 1$ são $2D_{\text{Na}}D_{\text{Cl}} / (D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})$ e D_{Na} . Como a fracção de soluto de

NiCl_2 aumenta de 0 para 1, D_{12}° muda de 0 a $t_{\text{Ni}}(D_{\text{Cl}} - D_{\text{Na}})/2$ e D_{21}° muda de $2t_{\text{Na}}(D_{\text{Cl}} - D_{\text{Ni}})$ a 0.

Como mostrado na figura 2.1, em geral existe uma boa concordância qualitativa entre os valores experimentais e os previstos. De facto os valores experimentais e as estimadas prende-se nas limitações das equações, por exemplo, o comportamento não ideal e os efeitos electroforéticos não são contemplados.

2.2 Coeficientes de difusão ternário em soluções aquoso de NiCl_2 (1) + HCl (2)

Os valores dos coeficientes de difusão ternários medidos para soluções aquosas de NiCl_2 (c_1) + HCl (c_2) estão resumidos na Tabela 3.

Os coeficientes de difusão principais, D_{11} e D_{22} , dão os fluxos molares dos componentes NiCl_2 (c_1) e HCl (c_2) impulsionados pelos seus próprios gradientes de concentração, respectivamente, e D_{12} e D_{21} dão os fluxos acoplados de cada soluto impulsionado pelo gradiente de concentração do outro soluto. Os valores de D_{22} são consideravelmente maiores que os valores de D_{11} e aumentam drasticamente com a fracção de soluto do NiCl_2 . Além disso, o coeficiente de difusão secundários D_{12} se torna muito maior e negativo com o aumento da fracção de soluto do NiCl_2 . Estes resultados são uma consequência da mobilidade relativamente grande da solução aquosa dos iões H^+ , no mecanismo para o transporte de protões em água. No limite $X_1 \rightarrow 1$, por exemplo, D_{22} é o coeficiente de difusão vestigial (“tracer-diffusion”) de H^+ em soluções aquosas de NiCl_2 . Além disso, o campo eléctrico relativamente forte gerada por um gradiente de concentração de HCl , para retardar os iões H^+ , conduz grandes unidades de fluxos de contra-corrente de Ni^{2+} . No entanto, no limite $X_1 \rightarrow 0$, D_{12} é zero porque gradientes de concentração HCl não pode conduzir fluxos acoplado de NiCl_2 em soluções que não contêm NiCl_2 . Da mesma forma, D_{21} é zero quando $X_1 \rightarrow 1$. Os valores de D_{12}/D_{22} indicam que uma mole de HCl contra-transporta até 0,5 mole de NiCl_2 . Os valores de D_{21}/D_{11} , indicam que uma mole de NaCl co-transporta, no máximo, 0,7 mole de HCl .

Tabela3: Coeficientes de difusão ternários, D_{11} , D_{12} , D_{21} e D_{22} , para soluções aquosas de NiCl_2 (c_1) + HCl (c_2) e os respectivos desvios padrão, S_{Dij} , a 298,15 K

c_1^a	c_2^a	X_I^b	$D_{11} \pm S_D$ $/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{12} \pm S_D$ $/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{21} \pm S_D$ $/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{22} \pm S_D / (10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	D_{12}/D_{22}^c	D_{21}/D_{11}^d
0.000	0.050	0.0	0.769 ± 0.016 (-39.1 %) ^e	0.030 ± 0.029	0.422 ± 0.013	2.970 ± 0.031 (-2.9 %) ^f	0.010	0.549
0.001	0.010	0.1	0.734 ± 0.022 (-40.5 %) ^e	-0.226 ± 0.098	0.498 ± 0.018	3.270 ± 0.049 (8.3 %) ^f	-0.069	0.678
0.010	0.050	0.2	0.739 ± 0.009 (-28.9 %) ^e	-0.363 ± 0.063	0.352 ± 0.010	3.262 ± 0.034 (6.6 %) ^f	-0.111	0.476
0.010	0.010	0.5	0.863 ± 0.008 (-17.0 %) ^e	-1.212 ± 0.019	0.255 ± 0.004	4.303 ± 0.016 (35.9 %) ^f	-0.282	0.295
0.050	0.010	0.8	0.872 ± 0.007 (-13.9 %) ^e	-2.538 ± 0.060	0.186 ± 0.008	5.881 ± 0.041 (85.8 %) ^f	-0.432	0.213
0.050	0.050	0.5	0.825 ± 0.007 (-18.6 %) ^e	-1.364 ± 0.025	0.336 ± 0.007	4.694 ± 0.032 (53.1 %) ^f	-0.291	0.407
0.050	0.000	1.0	1.056 ± 0.017 (4.2 %) ^e	-4.107 ± 0.090	0.034 ± 0.032	7.537 ± 0.060 (126 %) ^f	-0.545	0.032

^a c_1 e c_2 representam as concentrações de cada electrolito expressas em $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. ^b X_I é a fração do soluto NiCl_2 (i.e., $X_I = c_1/(c_1 + c_2)$) para sistemas ternários. ^c D_{12}/D_{22} dá o número de moles de NiCl_2 transportados por moles de HCl . ^d D_{21}/D_{11} dá o número de moles de HCl transportados por mol de NiCl_2 . ^eEstes valores indicados entre parênteses representam os desvios relativos entre os coeficientes de difusão principais de NiCl_2 em HCl , D_{11} , e os coeficientes de difusão binários de NiCl_2 em soluções aquosa para a mesma concentração, D (ver referências 9). ^fEstes valores indicados entre parênteses representam os desvios relativos entre os coeficientes de difusão principais de HCl em NiCl_2 , D_{22} , e os coeficientes de difusão binários de HCl em soluções aquosas para a mesma concentração, D . [22]

Na Figura 2.2, os coeficientes de difusão medidos, D_{iK} , para soluções aquosas de $\text{NiCl}_2 (c_1) + \text{HCl} (c_2)$ e os coeficientes de Nernst D_{ik}^0 calculados a partir das eqs 2.1.1 e 2.1.7-2.1.9 são comparados com a fracção de soluto de NiCl_2

$$D_{12}^0 = t_{\text{Ni}} (D_{\text{Cl}} - D_{\text{H}})/2 \quad (2.1.7)$$

$$D_{21}^0 = 2t_{\text{H}} (D_{\text{Cl}} - D_{\text{Ni}}) \quad (2.1.8)$$

$$D_{22}^0 = D_{\text{H}} + t_{\text{H}} (D_{\text{Cl}} - D_{\text{H}}) \quad (2.1.9)$$

No limite da fracção zero do soluto de NiCl_2 ($X_1=0$), D_{11}^0 é o coeficiente de difusão vestigial (“tracer-diffusion”) dos iões Ni^{2+} em suporte de soluções de HCl . Em outro caso limite ($X_1=1$), D_{11}^0 é o coeficiente de difusão mútuo binário de soluções aquosas de NiCl_2 . Da mesma forma, os valores de Nernst D_{22}^0 numa concentração limite são D_{H} e $2 D_{\text{H}} D_{\text{Cl}} / (D_{\text{H}} + D_{\text{Cl}})$ respectivamente.

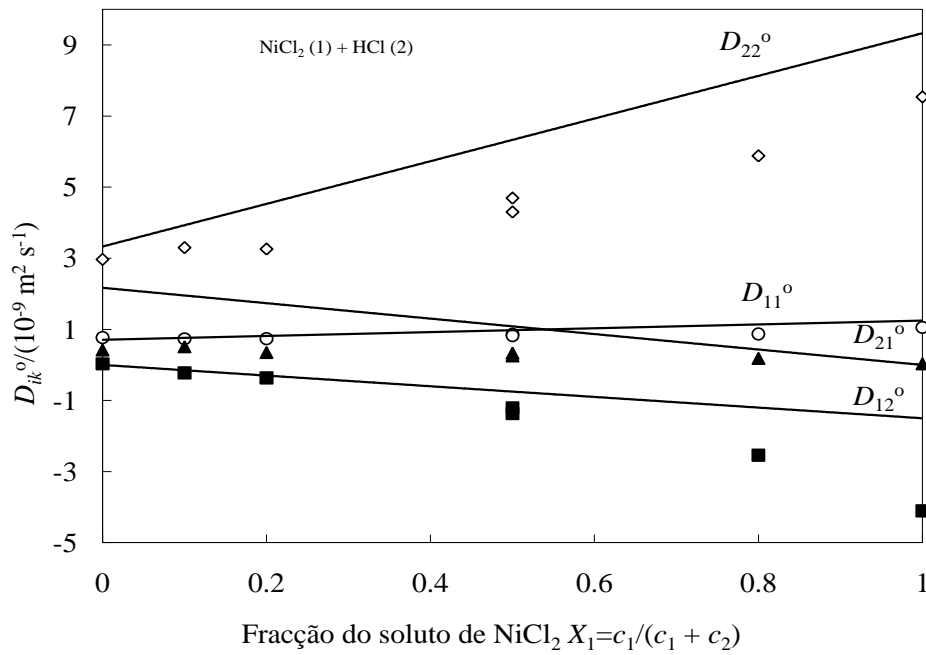


Figura 2.2: Coeficientes de difusão mútua ternário para soluções aquosas de NiCl_2 (c_1) + HCl (c_2) a 298,15K em função da fração de soluto de NiCl_2 . Valores D_{ik}^o limite, calculados a partir das eqs 4 e 10-12, _____. Valores medidos: \circ (D_{11}), \blacksquare (D_{12}), \blacktriangle (D_{21}), \diamond (D_{22}).

2.3 Coeficientes de difusão ternário em soluções aquoso de NiCl₂ (1) + Teofilina (2)

Os valores dos coeficiente de difusão para o sistema ternário NiCl₂ + teofilina + água a 298,15 K, D_{11} , D_{12} , D_{21} e D_{22} , estão resumidos na Tabela 4.

Os coeficientes de difusão principais, D_{11} e D_{22} , medem os fluxos molares dos componentes NiCl₂ (c_1) e teofilina (c_2) impulsionados pelos seus próprios gradientes de concentração, e são comparados com aqueles obtidos para os sistemas binários (NiCl₂ / água [9]) e teofilina / água [51]) para a mesma temperatura e com a mesma técnica.

Tabela4 Coeficientes de difusão ternários, D_{11} , D_{12} , D_{21} e D_{22} , para soluções aquosas de NiCl₂ (c_1) + teofilina (c_2) e os respectivos desvios padrão, S_{Dij} , a 298,15K

c_1^a	c_2^a	R^b	$D_{11} \pm S_D$	$D_{12} \pm S_D$	$D_{21} \pm S_D$	$D_{22} \pm S_D$	D_{12}/D_{22}^c	D_{21}/D_{11}^d
			$/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		
0.001	0.001	1.0	1.140 ± 0.040 (-7.7 %) ^e	0.008 ± 0.020	-0.007 ± 0.004	0.706 ± 0.020 (-10.8 %) ^f	0.011	-0.006
0.001	0.010	0.1	1.085 ± 0.030 (-12.1 %)	0.023 ± 0.020	0.057 ± 0.040	0.703 ± 0.007 (-3.7 %) ^f	0.032	0.052
0.010	0.001	10	1.179 ± 0.014 (+13.3 %) ^e	0.045 ± 0.030	-0.107 ± 0.018	0.722 ± 0.016 (-8.8 %) ^f	0.062	-0.091
0.010	0.005	2.0	1.148 ± 0.030 (+ 10.4 %) ^e	0.013 ± 0.025	-0.101 ± 0.011	0.699 ± 0.016 (-8.0 %)	0.018	-0.088
0.010	0.010	1.0	1.112 ± 0.030 (+ 6.9 %) ^e	0.010 ± 0.029	-0.110 ± 0.099	0.704 ± 0.015 (-3.6 %) ^f	0.014	-0.098

^a c_1 e c_2 representam as concentrações de cada soluto expressas em mol.dm⁻³. ^b $R=c_1/c_2$ para sistemas ternários. ^c D_{12}/D_{22} dá o número de moles de NiCl₂ transportados por moles de teofilina. ^d D_{21}/D_{11} dá o número de moles de teofilina transportados por mol de NiCl₂. ^eEstes valores indicados entre parênteses representam os desvios relativos entre os coeficientes de difusão principais de NiCl₂ em teofilina, D_{11} , e os coeficientes de difusão binários de NiCl₂ em soluções aquosa para a mesma concentração, D (ver referências 9). ^f Estes valores indicados entre parênteses representam os desvios relativos entre os coeficientes de difusão principais de teofilina em NiCl₂ D_{22} , e os coeficientes de difusão binários de teofilina em soluções aquosas para a mesma concentração, D . [22]

Em geral, esses coeficientes são menores do que os coeficientes de difusão binários de soluções aquosas de NiCl_2 e teofilina (desvios entre -4% e -10%). Os íons de Ni^{2+} podem estar presentes em solução como espécies fortemente hidratados, como indicado na literatura [52,53]) e, conseqüentemente, terão menos mobilidade e isso será responsável pela diminuição relativamente grandes do D_{11} e D_{22} .

No entanto, para soluções concentradas ($c_1 = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$), os valores de D_{11} são mais elevados do que os coeficientes de difusão binário do NiCl_2 (desvios entre 7 e 13%). Neste caso, uma fracção considerável do NiCl_2 pode ocorrer como resultado de agregados maiores, que contêm teofilina e Ni^{2+} , conseqüentemente, estas espécies podem ter uma maior mobilidade do que a parte dissociada do electrólito. Este fenómeno pode ser explicado se considerarmos a perda de água de hidratação do NiCl_2 e íons Cl^- , o que levará a uma menor resistência ao movimento através do líquido e, conseqüentemente, um maior coeficiente de difusão.

Este fato também pode ser explicada com base no mecanismo electrostática [46]. Em soluções binárias de NiCl_2 , a condição de eletroneutralidade requer que íons de Ni^{2+} e Cl^- difundam na mesma velocidade, embora a mobilidade dos Cl^- é de aproximadamente três vezes maior do que a mobilidade de Ni^{2+} . Na verdade, o campo eléctrico produzido pelo fluxo do NiCl_2 retarda os íons Cl^- e acelera Ni^{2+} , de modo que eles difundam na mesma velocidade e, assim, evitar a separação da carga. Se teofilina é adicionado, as quantidades de Ni e Cl podem ser transportado como complexos de Ni (II): teofilina e, nessa situação, a maior parte do Ni livre é consumido pela formação destes complexos. Como resultado, o gradiente de concentração do NiCl_2 produz um gradiente com sinal oposto na concentração de espécies de Ni^{2+} . Como estas espécies difundam para a região de maior concentração de NiCl_2 , um campo eléctrico é induzido a migração lenta de Cl^- , mantendo a eletroneutralidade. O campo eléctrico puxa a teofilina, juntamente com Cl^- , em contra-corrente ao fluxo principal de NiCl_2 , resultando, portanto, em valores negativos de D_{21} e maiores valores de D_{11} .

Os valores limite para a concentração infinitesimal dos coeficientes de difusão secundários D_{12} e D_{21} devem ser zero dentro do erro experimental. Em concentrações finitas, os valores dos coeficientes de difusão cruzados, D_{12} e D_{21} , são diferentes de zero (embora, em geral, as diferenças são próximas às incertezas das

medições). Considerando que D_{12}/D_{22} dá o número de moles de NiCl_2 transportados por mol de teofilina, podemos dizer que, nas concentrações utilizadas, e em 298,15 K, uma mole de teofilina co-transporta, no máximo 0,01 mol de NiCl_2 . Através dos valores de D_{21}/D_{11} , nas mesmas concentrações, podemos esperar que uma mole de NiCl_2 contra-transporta no máximo 0,006 mol de teofilina.

2.4 Coeficientes de difusão ternário em soluções aquoso de NiCl_2 (1) + cafeína (2)

Os valores dos coeficiente de difusão para o sistema ternário NiCl_2 + Cafeína+ água a 298,15 K, D_{11} , D_{12} , D_{21} e D_{22} , estão resumidos na Tabela 5.

Os coeficientes de difusão principais, D_{11} e D_{22} , medem os fluxos molares dos componentes NiCl_2 (c_1) e cafeína (c_2) impulsados pelos seus próprios gradientes de concentração, e são comparados com aqueles obtidos para os sistemas binários (NiCl_2 / água [9]) e Cafeína / água [54]) para a mesma temperatura e usando a mesma técnica (Tabela x). Em geral, esses coeficientes de difusão principais são inferiores aos coeficientes de difusão binários de soluções aquosas de NiCl_2 e cafeína (desvios entre -4% e -10%).

No entanto, nas concentrações utilizadas neste estudo, verifica-se que a adição de NiCl_2 produz mudanças relativamente pequenas no D_{22} da Cafeína, adicionando cafeína produz grandes mudanças na D_{11} do NiCl_2 . Em geral, D_{11} e D_{22} , diminuem respectivamente, a medida que aumenta a quantidade de cafeína na solução. Este comportamento pode ser explicado pelos tipos de interações que podem ocorrer: (a) interações entre as moléculas de cafeína e do catião Ni^{2+} ; (b) interações entre as moléculas da cafeína (formação de dímeros e oligómeros maiores); (c) mudanças nas interações entre os catiões Ni^{2+} e os aniões Cl^- . Considerando essas interações, uma fracção considerável do NiCl_2 transportado pode ocorrer como resultado de agregados maiores do que a parte dissociada do electrólito e, conseqüentemente, esses agregados vão perder mobilidade e podem ser responsáveis por reduções relativamente grandes em D_{11} . Este efeito é menos relevante quando se considera o efeito de NiCl_2 sobre o transporte de Cafeína, provavelmente devido à semelhança das mobilidades das espécies de cafeína livre e eventuais agregados de Cafeína e NiCl_2 .

Tabela5: Coeficientes de difusão ternários, D_{11} , D_{12} , D_{21} e D_{22} , para soluções aquosas de NiCl_2 (c_1) + cafeína (c_2) e os respectivos desvios padrão, S_{Dij} , a 298,15K

c_1^a	c_2^a	R^b	$D_{11} \pm S_D$ /($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{12} \pm S_D$ /($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{21} \pm S_D$ /($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{22} \pm S_D$ /($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_{12}/D_{22}^c	D_{21}/D_{11}^d
0.001	0.001	1	1.280 ± 0.004 (+3.7 %) ^e	-0.021 ± 0.007	-0.046 ± 0.098	0.785 ± 0.011 (+ 3.3 %) ^f	-0.027	-0.036
0.001	0.005	0.2	1.169 ± 0.022 (-5.3 %) ^e	0.043 ± 0.060	0.016 ± 0.050	0.701 ± 0.025 (-5.0 %) ^f	0.061	0.014
0.001	0.01	0.1	1.166 ± 0.020 (-5.5 %) ^e	0.001 ± 0.008	-0.046 ± 0.028	0.690 ± 0.007 (-1.8 %) ^f	0.001	-0.039
0.001	0.05	0.02	1.136 ± 0.014 (-7.9 %) ^e	0.019 ± 0.012	-0.002 ± 0.010	0.561 ± 0.012 (-5.7 %) ^f	0.034	-0.002
0.01	0.001	10	1.080 ± 0.002 (+ 3.8 %) ^e	0.021 ± 0.019	-0.023 ± 0.008	0.721 ± 0.023 (-5.1 %) ^f	0.029	-0.021
0.01	0.01	1	1.068 ± 0.001 (+ 2.7 %) ^e	-0.002 ± 0.017	0.009 ± 0.029	0.690 ± 0.017 (-1.8 %) ^f	-0.003	0.008

^a c_1 e c_2 representam as concentrações de cada soluto expressas em $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. ^b $R = c_1/c_2$ para sistemas ternários. ^c D_{12}/D_{22} dá o número de moles de NiCl_2 transportados por moles de cafeína. ^d D_{21}/D_{11} dá o número de moles de cafeína transportados por mol de NiCl_2 . ^eEstes valores indicados entre parênteses representam os desvios relativos entre os coeficientes de difusão principais de NiCl_2 em cafeína, D_{11} , e os coeficientes de difusão binários de NiCl_2 em soluções aquosa para a mesma concentração, D (ver referências 9). ^f Estes valores indicados entre parênteses representam os desvios relativos entre os coeficientes de difusão principais de cafeína em NiCl_2 , D_{22} , e os coeficientes de difusão binários de cafeína em soluções aquosas para a mesma concentração, D . [22]

No entanto, quando temos as mesmas concentrações para ambos os componentes (ie, (0,001 -0.01) $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), a situação oposta é obtida, ou seja, os coeficientes de difusão principais, D_{11} e D_{22} são maiores do que os coeficientes de difusão binários de soluções aquosas do NiCl_2 e Cafeína (desvios entre 9% e 20%, respectivamente; Tabela2).

Os coeficientes de difusão secundários, D_{12} e D_{21} , medem os fluxos acoplados de cada soluto impulsionado pelo gradiente de concentração do outro soluto. Os valores limite para a concentração infinitesimal desses coeficientes devem ser zero dentro do erro experimental. Em concentrações finitas, os valores dos coeficientes de difusão secundários, D_{12} e D_{21} são diferentes de zero (embora, em geral, podem ser considerados zero dentro da precisão das medições, pois pode-se observar que alteram entre valores positivos e negativos). Considerando que D_{12}/D_{22} medem o número de moles de NiCl_2 transportados por mol de cafeína, podemos dizer que, nas concentrações utilizadas, e a 298,15 K, uma mole de Cafeína co-transporta, no máximo, 0,03 mol de NiCl_2 . Através dos valores D_{21}/D_{11} , nas mesmas concentrações, podemos esperar que uma mole de NiCl_2 contra-transporta, no máximo, 0,001 mol de cafeína, aumentando o contra-transporte com o aumento da sua concentração.

Capítulo 3

Conclusão

3. Conclusão

O crescente interesse pelas características de soluções aquosas de íons metálicos em vários meios e a procura de conhecimentos sobre o seu comportamento deve-se não só às exigências do desenvolvimento da ciência e da tecnologia como à implicação que estas soluções têm na acção que exerce sobre a natureza, incluindo os mecanismos biológicos de todos os organismos. Por exemplo, o estudo dos processos de difusão é importante por razões fundamentais e práticas em vários campos, como no da corrosão.

O conhecimento destes dados poderá ser essencial para que se entenda e resolva alguns dos problemas derivados da deterioração das amálgamas dentais, como consequência do desgaste e os processos de digestão de boca. Por exemplo, existem muito poucos dados acerca da difusão nos sistemas químicos presentes na cavidade oral, que nos ajudariam a compreendê-los um pouco melhor.

A escassez de valores D na literatura científica, atribuída à dificuldade na determinação de medidas experimentais exactas e à impraticabilidade da sua obtenção rigorosa por procedimentos teóricos, e ainda a necessidade científica de acesso a esses dados, justificam assim todos os esforços em obter medidas exactas.

Deste modo, consideramos determinante o suporte experimental, sendo a única forma de fazer face à crescente procura de valores fiáveis desta propriedade para fins industriais e desenvolvimento científico.

Determinamos medidas dos coeficientes de difusão mútua ternários do cloreto de níquel em meio aquoso na presença de diferentes componentes e em diferentes concentrações a 298,15, a partir da técnica de Taylor. A partir desses dados pudemos concluir sobre a influência exercida pelo fluxo que cada componente da mistura em estudo pode produzir em simultâneo com outros componentes. Além disso, as substâncias podem até difundir em sentido oposto ao normalmente esperado, isto é, das mais baixas para as mais altas concentrações.

A partir das medidas de coeficientes de difusão binária e ternários para esses sistemas, pudemos concluir que, para a concentração infinitesimal, os solutos não interagem. No entanto, em concentrações finitas, a partir dos valores dos coeficientes secundários D_{21} e D_{2l} , diferentes de zero e tendo em vista que os coeficientes de difusão

principais D_{11} e D_{22} não são idênticos aos dos coeficientes de difusão binários de soluções aquosas de NiCl_2 e dos outros componentes, podemos concluir que a difusão de NiCl_2 em soluções aquosas a temperatura, de 298,15 K, pode ser afectada pela presença eventual de novas espécies diferentes resultantes de vários equilíbrios (por exemplo, a hidratação, e complexação).

Os efeitos da adição de cloreto de sódio e ácido clorídrico na difusão de soluções aquosas de cloreto de níquel foram investigados para medidas de coeficientes de difusão mútua ternária das soluções aquosas de $\text{NiCl}_2 + \text{NaCl}$ e $\text{NiCl}_2 + \text{HCl}$. Os coeficientes de difusão experimentais, D_{ik} , foram comparados com os coeficientes limite D_{ik}^0 (calculados a partir das equações de Nernst), visando uma maior compreensão da sua dependência com a composição e ainda sobre o mecanismo de difusão acoplada.

Os efeitos da adição das metil-xantinas (cafeína e teofilina) na difusão de soluções aquosas de cloreto de níquel também foram investigados para medidas de coeficientes de difusão mútua ternária das soluções aquosas de $\text{NiCl}_2 + \text{teofilina}$ e $\text{NiCl}_2 + \text{cafeína}$. Os coeficientes de difusão experimentais, D_{ik} foram comparados com os coeficientes de difusão binários, isto é, $\text{NiCl}_2 + \text{teofilina}$ e $\text{NiCl}_2 + \text{cafeína}$.

Estes resultados podem ser interpretados, tendo em vista que nas condições utilizadas neste estudo, diversas espécies podem estar presentes e podem ser responsáveis pelo seu comportamento de D_{ii} em função da concentração (e.g., complexos que envolvam iões níquel hidratados e as moléculas dessas dimetil-xantinas na forma de monómeros ou dímeros). A contribuição de cada complexo formado na influência deste propriedade de transporte pode vir a ser difícil de fazer. Na verdade, esclarecer a natureza dessas interações não é uma tarefa fácil. No entanto, poderíamos dizer que o que eventualmente pode ser mais importante para algumas áreas de interesse (por exemplo, aplicações farmacêuticas) é o comportamento termodinâmico das espécies envolvidas, não tanto a complexa questão da natureza interna de suas forças de ligação.

Os coeficientes de difusão mútua medidos para esses quatro sistemas ternários, isto é, soluções aquosas de $\text{NiCl}_2 + \text{NaCl} + \text{água}$, $\text{NiCl}_2 + \text{HCl} + \text{água}$, $\text{NiCl}_2 + \text{teofilina} + \text{água}$ e $\text{NiCl}_2 + \text{cafeína} + \text{água}$, à temperatura de 298.15 K fornecem dados de transporte úteis para o modelo de difusão, para aplicações em química e farmacêutica.

Capítulo 4

Procedimento Experimental

4.Procedimento Experimental

Neste capítulo serão abordadas sumariamente os reagentes e preparação das soluções, bem como o equipamento experimental, e a técnica utilizada na realização dessa investigação.

4.1 Reagentes

Cloreto de níquel (Merck, com grau de pureza > 97%), cloreto de sódio (Sigma, com grau de pureza > 99,5%), ácido clorídrico(Sociedade Portuguesa de Drogas, 33,5% em peso de HCl), teofilina(Sigma-Aldrich, *pro-analisis*, com grau de pureza > 99,9%),e cafeína (Sigma-Aldrich, *reagent plus*, 100 %) foram utilizados na preparação das soluções para as medidas de coeficientes de difusão ternária. Foram preparadas em balões volumétricos calibrados com água bi-destilada.

4.2 Preparação das soluções

As soluções utilizadas foram preparadas imediatamente antes de cada experiência, em balões volumétricos calibrados e usando água destilada. A água destilada foi mantida previamente em ebulição durante cerca de 30 minutos, e arrefecida no interior de um frasco rolhado até à temperatura ambiente. Essas soluções foram ainda desarejadas em banho de ultrasons, antes de cada conjunto de medições durante 30 minutos. Esta operação é fundamental pois minimiza o aparecimento de bolhas de ar no tubo de difusão e na célula do refractómetro, que podem afectar as medidas em larga escala.

Os sais foram pesados numa balança Mettler H80, de capacidade máxima 160 g e de sensibilidade 0,00001 g, até à obtenção de valores constantes dentro de 0,0001 g. Não foram realizados testes de confirmação das concentrações das soluções, tendo sido acreditada a credibilidade das marcas conceituadas utilizadas.

O material de vidro utilizado para a preparação destas soluções foi devidamente lavado com água destilada, tendo sido seguidamente passado por acetona e deixado a secar. A limpeza do material é extremamente importante, uma vez que evita contaminações, particularmente, com partículas sólidas que podem resultar no entupimento do tubo de difusão ou alterar a sensibilidade do refractómetro ao depositarem-se na célula.

Para determinar os coeficientes de difusão ternários do NiCl_2 , preparam-se 1000 cm^3 de solução de fluxo, e 100 cm^3 das duas soluções de injeção com a concentração adequada.

4. 3. Equipamento Experimental

O equipamento utilizado para estas medidas está esquematicamente representado na figura 4.1.

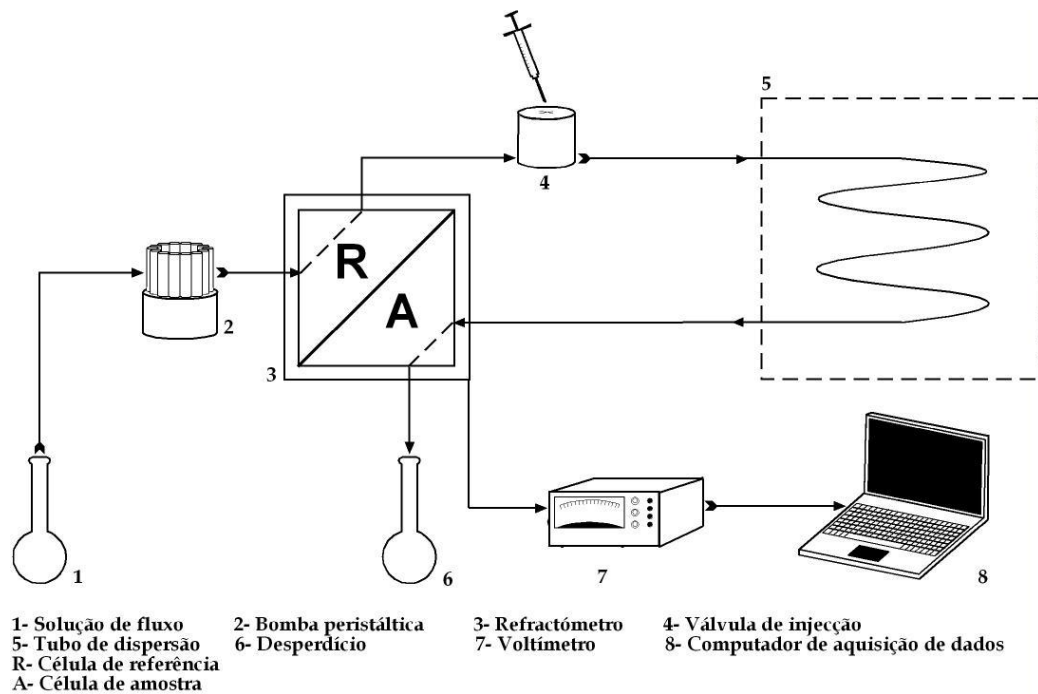


Figura 4.1:Diagrama esquemático do equipamento experimental da técnica de dispersão de Taylor [11-13]

Antes de dar início à realização de uma experiência, enche-se o tubo de difusão com uma dada solução de fluxo, \bar{c} , sendo essa operação executada com o máximo cuidado, a fim de evitar a entrada de bolhas gasosas. Soluções de diferentes concentrações (i.e., $\bar{c} + \Delta c \leq \pm 0.150 \text{ mol dm}^{-3}$) são injectadas nessa solução em fluxo, sendo os coeficientes de difusão medidos independentes da diferença de concentração inicial e, por conseguinte, identificados como valores diferenciais de D para cada solução em fluxo.

O eluente (solução de fluxo) é mantido em fluxo contínuo (não pulsado) através de uma bomba peristáltica (modelo Miniplus 3 da Gilson) que introduz a solução directamente no tubo de difusão. As experiências foram realizadas sempre a 4 rpm. O tubo da bomba encontra-se mergulhado directamente no reservatório da solução de fluxo, tendo na sua extremidade um filtro de passagem de solvente que serve de protecção à entrada de impurezas no sistema. O tubo de difusão encontra-se no interior de uma caixa de madeira termostatzada, estando enrolado em volta de um objecto cilíndrico e encostado à parede externa, de forma a obter-se um enrolamento circular homogéneo sem deformar o tubo.

A temperatura da caixa é mantida através do calor desenvolvido por duas lâmpadas (de 100 W), uma delas estando ligada a um “relais”. Este “relais” tem como função ligar ou desligar a lâmpada quando a temperatura no interior da caixa está abaixo ou acima da temperatura pretendida. A circulação do ar no interior da caixa é assegurada por uma ventoinha. A temperatura é medida com o auxílio de um termómetro digital (Summit SDT 20) com uma variação máxima de $\pm 0,2 \text{ K}$.

As ligações do detector ao tubo de difusão são feitas através de conectores em aço inoxidável, da Cole-Parmer Instrument Co.

No início de cada experiência, e através de uma seringa ligada a uma válvula de injeção de 6 portas de Teflon (Rheodyne modelo 5020), são introduzidos $0,063 \text{ cm}^3$ de solução de concentração ligeiramente diferente da solução em fluxo (solução de injeção).

A dispersão das amostras injectadas foi monitorizada usando um refractómetro diferencial (Waters modelo 2410) na saída do tubo de dispersão. A diferença de índice

de refração é transformada num sinal de tensão que é lido pelo voltímetro digital com interface IEEE (Agilent modelo 34401A). Estas leituras são feitas em intervalos de 13 segundos.

A aquisição de dados é feita no computador onde são registados o tempo e o valor do sinal do voltímetro utilizando o programa de aquisição de dados, elaborado em BASIC.

4. 3.1 Realização de uma experiência - tipo

1. Regular o controlador da temperatura para o valor pretendido e deixar que esta estabilize.
2. Preparar a solução de fluxo (como exemplo, NiCl_2 0,01 M).
3. Preparar as soluções de injeção. A concentração destas soluções varia de acordo com a concentração da solução de fluxo, e a diferença de concentração entre elas deve ser a mesma.
4. Executar o programa de aquisição de dados, no computador.
5. Inserir a seringa no tubo de Teflon indicado na válvula de injeção. Rodar a válvula de injeção e injectar. Rodar de novo a válvula para a posição inicial. A quantidade de líquido inserido na válvula de injeção caminhará para dentro do sistema (tubo de dispersão). Esta quantidade é de $0,063 \text{ cm}^3$. Em simultâneo, no computador, pressionar a tecla enter. O programa de aquisição de dados inicia de imediato a sua função.
6. Após a 1ª injeção, podemos realizar subsequentes injeções para a formação de vários picos, e, por conseguinte, obter diferentes medidas do coeficiente de difusão. Para cada injeção obtemos um valor. Estas injeções devem ser suficientemente distantes no tempo para que os picos não se sobreponham (1 hora). A próxima injeção será assim efectuada 1 hora após a anterior. O número de valores obtidos com a solução de injeção de concentração inferior deverá ser igual aos obtidos com a solução de concentração superior.

7. Uma vez eluída a solução injectada e recuperada a linha de base do sinal do refráctometro está terminada a experiência. Pressionar F8 no computador para terminar o programa e gravar os resultados.
8. Para realizar os cálculos dos coeficientes de difusão utiliza-se um programa elaborado em BASIC. Para utilizar este programa temos de executar os seguintes passos:
 - abrir a experiência pretendida;
 - introduzir os valores do comprimento e do raio do tubo de difusão, o tempo de retenção da solução de injeção, e ainda os valores de Δc_1 e Δc_2 ;
 - seleccionar o intervalo de valores que melhor se adequa ao tratamento estatístico, fazendo a aproximação dos parâmetros “should be near” e “list of values”;
 - fazer correr o programa para calcular o coeficiente de difusão.

Este programa permite-nos visualizar alguns parâmetros estatísticos a partir dos quais podemos decidir quais dos valores obtidos têm exactidão suficiente.

4.4. O método de dispersão de Taylor

4.4.1 Conceitos gerais [55,56]

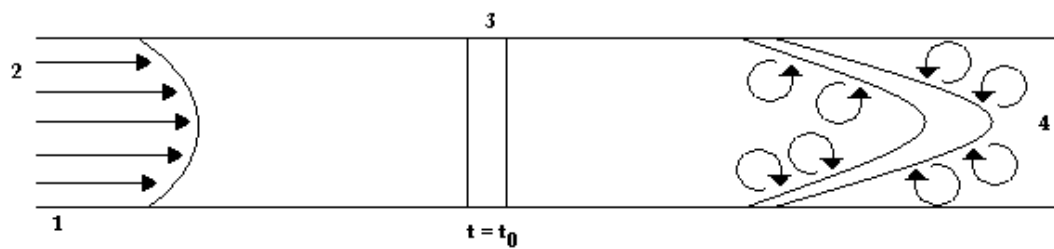
A técnica de dispersão de Taylor, utilizada para a medição de coeficientes de difusão baseia-se no trabalho de Taylor publicado em 1953 e 1954. Esta técnica foi desenvolvida, tendo por base uma primeira observação feita por Griffiths. Este verificou que quando um pulso de uma solução é injectado num tubo capilar, no qual está a passar água ou uma outra solução, com os mesmos componentes mas de diferente concentração, a solução de injeção se move ao longo do tubo, como se fosse uma coluna simétrica em crescimento lento.

Taylor proporcionou um tratamento matemático para esta situação, e mostrando que a dispersão ao longo do tubo resulta da acção combinada entre a difusão molecular radial, produzida pelo gradiente de concentração, e o gradiente de velocidades.

Uma solução mais geral para o problema da dispersão foi apresentada por Aris, já em 1959, que mostrou que proporcionando certas condições requeridas, a distribuição de concentração dentro da coluna do soluto à medida que atravessa o tubo pode ser usada para determinar o coeficiente de difusão binária de um sistema de dois componentes.

Actualmente o uso do método de dispersão de Taylor é comum, sendo uma das técnicas empregues com frequência para determinações de coeficientes de difusão em líquidos em virtude da simplicidade dos equipamentos usados, da sua versatilidade, e rapidez de execução. Esta técnica é actualmente utilizada para medir coeficientes de difusão de soluções aquosas binárias até um máximo de 4 componentes.

Na técnica de dispersão de Taylor, um pulso de solução é injectado em água pura ou numa solução de diferente concentração, escoando em fluxo laminar por um tubo capilar longo e uniforme. Após a injeção, o pulso é disperso por acção de uma combinação de processos devidos à difusão molecular, causada pelo gradiente de concentração, e ao perfil parabólico de velocidades do eluente. Em seguida na Fig. 4.2. Representa-se o perfil de dispersão do soluto ao longo do tubo numa experiência de Taylor.



Legenda

- 1: Tubo capilar**
- 2: Perfil de velocidade do fluxo laminar**
- 3: Injecção de soluto**
- 4: Difusão radial**

Figura4.2: Representação esquemática da dispersão de Taylor de uma solução injectada dentro duma solução em fluxo laminar ao longo do tubo de dispersão[11-13]

O tratamento matemático do método é baseado na 2ª lei de Fick e considera o coeficiente de difusão como uma constante. A sua resolução levará à obtenção duma outra equação que relaciona a concentração média radial, \bar{C} , no fim do tubo de difusão com vários parâmetros, entre os quais a distância L do ponto de injeção e o tempo de retenção do soluto. Contudo, isso implicará obediência criteriosa a condições específicas aquando da montagem e optimização de todo o equipamento, entre as quais se indicam as mais relevantes:

1. O coeficiente de difusão mútua é assumido como constante, o que é válido se o gradiente de concentração for pequeno. Muito embora tal procedimento seja considerado menos rigoroso quando se trata de sistemas reais, ele é utilizado no campo experimental, considerando diferenças de concentração tão pequenas quanto possível, de forma a que a variação do coeficiente de difusão seja negligenciável. Por outras palavras, atendendo a que a força responsável pela difusão é o gradiente de

potencial químico, considera-se que a variação do coeficiente de actividade não é significativa relativamente à diferença de concentrações responsável pela difusão [1, 26-29, 32-33]. Nessas condições, é legítimo considerar a obtenção de coeficientes de difusão diferenciais com significado termodinâmico bem definido. Esta técnica, bem como a técnica da célula de capilares de terminal aberto determinam estas grandezas.

2. Assume-se também que não há ocorrência de qualquer reacção química, que a densidade do fluido é constante e que este se encontra em fluxo laminar com um perfil de velocidades parabólico característico dos fluidos newtonianos.
3. O transporte de massa pode ocorrer tanto por convecção como por difusão ao longo e perpendicularmente ao eixo do tubo. No entanto, neste tratamento considera-se que a densidade do fluxo radial é apenas difusiva ou seja, admite-se haver apenas convecção através de um plano que se move com a velocidade média da solução em fluxo, U , sendo o fluxo de solução ao longo da direcção do eixo capilar z , J_z , e ao longo da direcção radial r , J_r , dado pelas expressões

$$J_z = cU \left(1 - 2 \frac{r^2}{R^2} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) - D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (4.4.1.1)$$

$$J_r = -D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4.4.1.2)$$

O 1º e o 2º termo no lado direito da equação (4.4.1.1) representam as contribuições da convecção e difusão para o transporte de massa ao longo da direcção z , respectivamente, e os símbolos c , R , r , z e D representam a concentração do soluto em

unidades de massa por unidade de volume, o raio do capilar, a coordenada perpendicular à direcção do fluxo, a direcção do eixo capilar e o coeficiente de difusão do soluto na solução injectada, respectivamente.

4. O 2º termo da equação (4.4.1.1) é geralmente negligenciável. Daí que se considere que os efeitos de difusão longitudinal sobre o pulso injectado possam ser considerados negligenciáveis.

A distribuição da dispersão da solução injectada na saída do tubo pode ser seguida, fazendo passar o eluente através de um detector, tal como um refractómetro diferencial (usado no presente estudo), o qual nos permite medir o perfil de concentração radial média como função do tempo. Assim, atendendo à resposta linear dada pelo detector em função da variação da concentração, e considerando a equação que relaciona a concentração média radial, \bar{C} , no fim do tubo de difusão à distância L do ponto de injeção, resultante do formalismo teórico e cujas linhas gerais foram acima citadas, obter-se-á a equação (4.4.1.3)

$$V(t) = V_0 + V_I t + V_{max} \left(\frac{t_r}{t} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{12D(t - t_r)^2}{r^2 t} \right] \quad (4.4.1.3)$$

sendo $V(t)$, o sinal externo do detector, $V_0 + V_I t$ o sinal da linha de base do detector (o termo $V_I t$ está incluído nas flutuações lineares da linha de base), V_{max} a altura relativa do pico em relação à linha de base, t_r o tempo de retenção do soluto (tempo decorrido entre a injeção e o máximo na curva de dispersão) e r o raio interno do tubo onde ocorre a dispersão. O coeficiente de difusão pode ser calculado utilizando o método dos mínimos quadrados para ajustar essa equação às medidas do detector $V(t)$, utilizando V_0 , V_I , V_{max} e t_r como parâmetros ajustáveis e conhecendo o raio com elevada exactidão.

4.4.2 Teoria do método [55,56]

Em coordenadas cilíndricas, a equação de continuidade, aplicada ao sistema aqui estudado, para espécies em termos da sua concentração molar C , num ponto fixo (r , x) é escrita como

$$D = \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] = u(r) \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.4.2.1)$$

onde $u(r)$ é a velocidade de fluxo relativamente a coordenadas laboratoriais.

O coeficiente de difusão mútua é assumido como constante, o que é válido se o gradiente de concentração for pequeno. Assume-se também que não há ocorrência de qualquer reacção química, que a densidade do fluido é constante e que este se encontra em fluxo laminar com um perfil de velocidades parabólico característico dos fluidos Newtonianos. Assim, a velocidade de fluxo é dada por

$$u(r) = 2\bar{u} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (4.4.2.2)$$

onde \bar{u} é a velocidade média de fluxo e R o raio do tubo de dispersão. É, no entanto, mais conveniente medir a distribuição de concentração relativamente a uma coordenada axial, x_1 , que se move com a velocidade média de fluxo \bar{u} .

Assim a velocidade, $v(r)$, nesta janela de referência é

$$v(r) = u(r) - \bar{u} \left\{ 1 - 2 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \right\} \quad (4.4.2.3)$$

Taylor mostrou que escolhendo condições experimentais adequadas, os efeitos de difusão longitudinal sobre o pulso injectado podem ser negligenciados.

Essas condições são dadas por

$$\frac{L}{u} \gg \frac{2R^2}{(3.8)^2 D} \quad (4.4.2.4)$$

onde L é o comprimento do tubo de dispersão entre o local da injeção e o detector. Assim, negligenciando o termo de dispersão axial e considerando a convecção através de um plano que se move com a velocidade média de fluxo, \bar{u} , a equação (4.4.2.1) reduz-se a

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{R^2}{D} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{R^2 \bar{u}}{D} \left[1 - 2 \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial C}{\partial x_1} \quad (4.4.2.5)$$

onde $x_1 = x - \bar{u}t$. A concentração média radial, \bar{C} , pode ser facilmente medida e é definida como

$$\bar{C} = \frac{2}{R^2} \int_0^R C_r d_r \quad (4.4.2.6)$$

A condição (4.4.2.4) significa que as variações radiais em \bar{C} são pequenas comparativamente com as mesmas na direcção longitudinal no ponto de detecção, e assim, a solução da equação (4.4.2.5) em termos da concentração média obedece à seguinte equação diferencial

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x_1^2} \quad (4.4.2.7)$$

onde K é o coeficiente de dispersão de Taylor efectivo. Aris utilizou o método dos momentos para mostrar que a definição de K dada no trabalho original de Taylor não estava completa. Hunt verificou que a definição de Aris para K estava de facto correcta e é dada por

$$K = D + \frac{R^2 \bar{u}^2}{48D} \quad (4.4.2.8)$$

As aproximações de Taylor levam à ausência do primeiro termo do lado direito desta equação; isto é muitas vezes razoável na prática visto que o primeiro termo é normalmente várias ordens de magnitude mais pequeno que o segundo termo. Assim

$$K \cong \frac{R^2 \bar{u}^2}{48D} \quad (4.4.2.9)$$

4.4.3 Análise de resultados e estimativa de parâmetros [16-18]

4.4.3.1 Sistemas binários [55,56]

A equação (4.4.2.7) pode ser analiticamente resolvida para o caso de uma injeção de soluto de concentração conhecida de massa M no tempo zero. A concentração média radial, \bar{C} , no fim do tubo de difusão à distância L do ponto de injeção é dada por

$$\bar{C} = \frac{M}{\pi R^2 (4\pi Kt)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(L - \bar{u}t)^2}{4Kt} \right] \quad (4.4.3.1)$$

que pode ser expressa na forma alternativa

$$\bar{C} = \frac{M}{\rho \pi R^2 (2\pi)^{1/2} \bar{u} (2Kt/\bar{u}^2)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(t - \bar{t})^2}{2(2Kt/\bar{u}^2)} \right] \quad (4.4.3.2)$$

onde \bar{t} representa o tempo de retenção do soluto e ρ a densidade molar. É notório que a equação (4.4.3.2) é o produto de um termo constante e a curva de erro normal com a variação

$$\sigma^2 = \frac{2K\bar{t}}{\bar{u}^2} \quad (1.4.3.3)$$

Muitas técnicas emergiram como método principal para o cálculo do coeficiente de difusão. Entre elas surgiu o método dos mínimos quadrados, que é o método utilizado neste trabalho.

A dispersão do soluto à saída do tubo pode ser medida fazendo passar o soluto através de um detector, como por exemplo, o detector de índice de refração. O detector dá-nos uma resposta linear para as mudanças na propriedade dependente - a concentração. O sinal externo do detector $V(t)$ é dado por:

$$V(t) = V_0 + V_1 t + k\Delta R \Delta C(t) \quad (4.4.3.4)$$

onde $V_0 + V_1 t$ é o sinal da linha de base do detector (o termo $V_1 t$ está incluído nas flutuações lineares da linha de base), $k = dV / dn$ representa a sensibilidade do detector, $\Delta R = \partial n / \partial C$ representa a variação do índice de refração em função da concentração \bar{C} e $\Delta C(t) = C(t) - \bar{C}$.

Combinando a equação (4.4.3.2) com a equação (4.4.3.4), obtemos

$$V(t) = V_0 + V_1 t + V_{\max} \left(\frac{t_r}{t} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{12D(t - \bar{t})^2}{r^2 t} \right] \quad (4.4.3.5)$$

onde V_{\max} é a altura relativa do pico em relação à linha de base

$$V_{\max} = kR \frac{\Delta C \Delta V}{\pi r^3 U} \sqrt{\frac{12D}{\pi t}} \quad (4.4.3.6)$$

Se $|t - \bar{t}| \leq t$ então

$$\frac{(t - \bar{t})^2}{t} \cong \frac{(t - \bar{t})^2}{\bar{t}} \quad (4.4.3.7)$$

no pico do soluto, e a equação (4.4.3.5) assemelha-se a uma distribuição gaussiana, centrada em \bar{t} como mostra a figura 2, com variância de $r^2 t_r / 24D = \sigma^2$.

O coeficiente de difusão binária pode ser calculado utilizando o método dos mínimos quadrados para ajustar a equação (4.4.3.5) às medidas do detector $V(t)$, utilizando V_0 , V_1 , V_{\max} e \bar{t} como parâmetros ajustáveis.

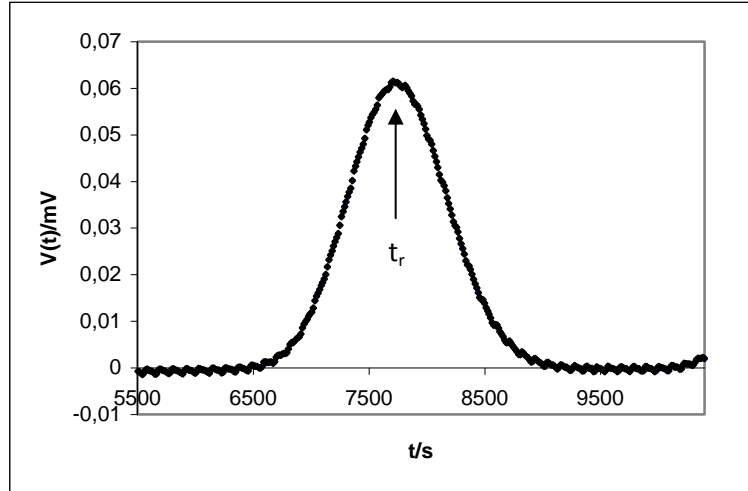


Figura4.3: Perfil de dispersão do tipo binária

Assim assume-se que a distribuição de concentrações expressa pela equação (4.4.3.2) provém apenas de uma distribuição gaussiana. Consequentemente, um processo de ajustamento não linear pode ser aplicado para medir a curva e para obter os valores de \bar{t} e σ^2 . Assumindo que $D\bar{t}/R^2 > 10$, da combinação das equações (4.4.2.8) e (1.4.3.3) obtém-se que

$$D = \frac{R^2 \bar{t}}{24\sigma^2} \quad (1.4.3.8)$$

utilizando valores de \bar{t} e σ^2 na equação (1.4.3.8) obtemos o valor do coeficiente de difusão.

4.4.3.2 Sistemas ternários [57,58]

A análise de resultados para soluções de três componentes é mais elaborada do que pode parecer devido à existência de difusão acoplada, ou seja, o transporte do soluto 1 devido ao gradiente de concentração do soluto 2, e vice-versa. Os coeficientes de difusão ternária D_{ik} , são utilizados para medir o fluxo do soluto i produzido pelo gradiente de concentração do soluto k . Como resultado destas interações entre os fluxos dos solutos, a difusão ternária não se restringe à simples sobreposição dos processos de difusão binária.

Com a técnica de Taylor (instalada na nossa unidade de investigação) propomos que a estratégia a seguir para estudos envolvendo sistemas ternários seja a seguinte:

- a) Efectuar estudos prévios com sistemas binários e ternários já conhecidos, a fim de testar a boa operacionalidade da técnica.
- b) Determinar o comportamento da difusão dos sistemas binários dos solutos envolvidos no sistema ternário pretendido, a diferentes concentrações, tendo para isso o cuidado de previamente analisar as condições de optimização da técnica (i.e., as velocidades de fluxo, os tempos de retenção, a razão sinal/ruído e a determinação do volume mínimo necessário para encher toda a tubagem, até alcançar uma linha de base estável).
- c) Determinar o comportamento da difusão para os sistemas ternários pretendidos, de modo a obter os quatro coeficientes de difusão, D_{11} , D_{22} , D_{12} e D_{21} .
- d) Analisar o comportamento desses coeficientes de difusão em função da concentração, e comparar os valores de D_{11} e D_{22} , com os valores dos coeficientes de difusão mútua, D_1 e D_2 , respectivamente, obtidos em sistemas binários. Caso a diferença entre eles seja bastante pequena, admitimos estar na presença de solutos que não interactuam, podendo tratar-se de não-electrólitos ou de electrólitos. No caso dos electrólitos, poder-se-ão interpretar os resultados com base num mecanismo electrostático, tornando-se assim mais elucidativo o comportamento da difusão destes sistemas. Por exemplo, tais interações entre os fluxos podem ser consideradas pouco significativas para sistemas onde todos os iões têm mobilidades aproximadamente idênticas, (e.g., KCl-NaCl-H₂O e KBr-KCl-H₂O). Daí que certos autores considerem

nulos os valores dos coeficientes D_{21} e D_{12} , estimando assim os outros (D_{11} e D_{22}), considerando-os iguais aos valores dos coeficientes de difusão mútua, D_1 e D_2 , respectivamente, obtidos em sistemas binários e à mesma força total iónica.

Considerando que \bar{c}_1 e \bar{c}_2 , representam respectivamente as concentrações do soluto 1 e 2, na solução de fluxo, e que $\bar{c}_1 + \Delta\bar{c}_1$, $\bar{c}_2 + \Delta\bar{c}_2$ representam as concentrações de solução de injeção, no volume injectado ΔV , a distribuição da concentração da dispersão do soluto, à distância L do ponto de injeção é obtida através de um ajuste linear dado pela equação

$$\Delta c_i(t) = c_i(t) - \bar{c}_i = \sum_{k=1}^2 \frac{2A_{ik}}{\prod r^3 U} \left(\frac{3D_i}{\prod t_R} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{12D_i U (t - t_R)^2}{r^2 L} \right] \quad (1.4.3.9)$$

onde D_1 e D_2 representam os valores dos coeficientes de difusão binários para cada um dos componentes, na matriz D dos coeficientes de difusão D_{ik} :

$$D_1 = \{D_{11} + D_{22} + (D_{11} - D_{22}) [1 + (4D_{12}D_{21}/(D_{11} - D_{22})^2)]^{1/2}\} / 2 \quad (1.4.3.10)$$

$$D_2 = \{D_{11} + D_{22} - (D_{11} - D_{22}) [1 + (4D_{12}D_{21}/(D_{11} - D_{22})^2)]^{1/2}\} / 2 \quad (1.4.3.11)$$

À saída do detector teremos uma função linear dependente das diferenças de concentração de ambos os solutos:

$$\Delta V(t) = K [R_1 \Delta c_1(t) + R_2 \Delta c_2(t)] \quad (1.4.3.12)$$

onde R_1 e R_2 representam a derivada da concentração da propriedade detectada, i.e.

$$R_1 = \partial n / \partial c \text{ e } R_2 = \partial n / \partial c$$

Dados os valores dos coeficientes de difusão ternários, as equações anteriores podem ser usadas para prever a forma do pico produzido pela dispersão do soluto.

Em geral, o sinal do detector $\Delta V(t)$ para difusão ternária é a soma de duas distribuições normais com variância de $r^2 L / 24 D_1 U$ e $r^2 L / 24 D_2 U$.

Para este caso em concreto, o sinal à saída do detector transforma-se numa distribuição normal. Assim, o sinal à saída do detector será dado por:

$$V(t) = V_0 + V_I t + V_{max} \left(\frac{t_r}{t} \right)^{1/2} = \left[W_1 \exp \left(- \frac{12 D_1 (t - t_R)^2}{r^2 t} \right) + (1 - W_1) \exp \left(- \frac{12 D_2 (t - t_R)^2}{r^2 t} \right) \right] \quad (1.4.3.13)$$

São necessárias pelo menos duas experiências com valores diferentes, para determinar os coeficientes de difusão ternária para cada conjunto \bar{c}_1 , \bar{c}_2 , sendo que quanto maior for o número de experiências maior será a precisão do resultado. Adicionalmente, também as razões R_1/R_2 e $\Delta \bar{c}_1 / \Delta \bar{c}_2$ têm de ser conhecidas. No entanto, desde que sejam utilizados os momentos normalizados, os valores da sensibilidade do detector k e o volume de injeção ΔV não são necessários. Tal como para os sistemas binários, a velocidade de fluxo deve ser escolhida de forma a satisfazer as equações (4.4.2.4) e (4.4.2.8), substituindo D_{ij} .

Referências

Referências

- [1] T. Erdey-Grúz (*Transport Phenomena in Aqueous Solutions*), Adam Hilger, London (1974).
- [2] K. Janicka, M. Cempel, Pol. J. Environ. Stud. Data 12 (2003) 563-566.
- [3] O.J. De Paula, D.S. Graça, E.A. Vasquez, R.G.R. Martins, Arq. Bras. Med. Vet. Zootec. Data 57 (2005) 212-219.
- [4] C.A. Cerdeirinha, E. Carbalho, C.A. Tovar, L. Roani, J. Chem. Eng. Data 42 (1997), 124-127.
- [5] L.B. Gaida, C.G. Dussap, J.B. Gros, Food Chem. 96 (2006) 387-401.
- [6] A.C.F. Ribeiro, O. Ortona, S.M.N. Simões, C.I.A.V. Santos, P.M.R.A. Prazeres, A.J.M. Valente, V.M.M. Lobo, H.D. Burrows, J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 1836-1840.
- [7] A.C.F. Ribeiro, D.G. Leaist, M.A. Estes, V.M.M. Lobo, A.J.M. Valente, C. I.A.V. Santos, A.M.T.D.P.V. Cabral, F.J.B. Veiga, J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 1368-1371.
- [8] N. Mogi, E. Sugai, Y. Fuse, T. Funazukuri, J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 40-43.
- [9] A. C. F. Ribeiro, J. C. S. Gomes, M. C. F. Barros, V. M. M. Lobo, M. A Estes, J. Chem. Thermodyn., Data 43 (2011) 270–274.
- [10] A. C. F. Ribeiro, J. C. S. Gomes, M. B. B. J. Rita, V. M. M. Lobo, M. A. Estes, Food Chem. Data 128 (2011), 957-960.
- [11] V. Vitagliano, Pure Appl. Chem. Data 63 (1991) 1441-1448.
- [12] J. Barthel, H. J. Gores, C. M. Lohr, J. J. Seidl, J. Solution. Chem. Data 25 (1996) 921-935.
- [13] Z. P. Deng, D. G. Leaist, J. Solution Chem Data 21(1992)15-22.
- [14] Cussler, E.L., *Diffusion Mass Transfer In Fluid Systems*, University of Minesota (1984).

-
- [15] W.A.Wakeham, A. Nagashima, J.V. Sengers, *Measurement of the Transport Properties of Fluids*, IUPAC (1991).
- [16] <http://www.mapfre.com.br/t123.jsp?idDocumento=14889>, (2009)
- [17] N. Popa, O. Novac, L. Profire, C. E. Lupusoru, M.I. Popa, J. Mater. Sci.- Mater. Med. Data 21 (2010) 1241-1248.
- [18] A.G. Sullad, L.S. Manjeshwar, T.M. Aminabhavi J. Appl. Polym. Sci. Data 117 (2010) 1361-1370.
- [19] A.T. Tu, J.A. Reinosa, Biochemisty 5 (1966) 3375.
- [20] M.R. Gomez, S. Cerrutti, R.A. Olsina, M.F. Silva, L.D. Martinez, J. Pharm. Biomed. Anal. Data 34 (2004) 569-576.
- [21] A.L. Horvath, J. Wiley e Sons, New York (1985).
- [22] V.M.M. Lobo (*Handbook of Electrolyte Solutions*), Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1990).
- [23] G.H. Nancollas (*Interactions in Electrolyte Solutions*), Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1966).
- [24] C.F. Baes, Jr e R.E. Mesmer (*The Hydrolysis of Cations*), John Wiley & Sons, New York (1976).
- [25] J. Burgess (*Metal Ions in Solution*), John Wiley & Sons, Chichester, Sussex, Inglaterra (1978).
- [26] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy (*Modern Electrochemistry. An Introduction to an Interdisciplinary Area*), Vol. 1, 6th printing, Plenum Press, New York (1977).
- [27] E.L. Cussler (*Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*), Cambridge University Press, Cambridge (1984).
- [28] H.J.V. Tyrrell and K.R. Harris (*Diffusion in Liquids: a Theoretical and Experimental Study*), Butterworths, London (1984).
- [29] R.A. Robinson e R.H. Stokes (*Electrolyte Solutions*), 2nd Revised Ed., Dover Publications, Inc., New York (2002).

- [30] J.R. Vinograd e J.W. McBain (*Diffusion of Electrolytes and of the Ions in their Mixtures*), J. Am. Chem. Soc. 63, 2008 (1941).
- [31] H.S. Harned (*The Quantitative Aspect of Diffusion in Electrolyte Solutions*), Chem. Rev. 40, 461 (1947).
- [32] H.S. Harned e B.B. Owen (*The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*), 3rd Ed., Reinhold Pub. Corp., New York (1964).
- [33] M.J. Pikal (*Ion-Pair Formation and the Theory of Mutual Diffusion in a Binary Electrolyte*), J. Phys. Chem. 75, 663 (1971).
- [34] A.C.F. Ribeiro, M.A. Estes, V.M.M. Lobo, H.D. Burrows, A.M. Amado, A.M.A.da Costa, A.J.F.N. Sobral, E.F.G. Azevedo, M.A.F. Ribeiro; J. Mol. Liq. 128 (2006) 134-139.
- [35] V.M.M. Lobo, A.C.F. Ribeiro (*Ionic Association: Ion Pairs*), Port. Electrochim. Acta 12, 29 (1994).
- [36] A. Emanuel, D.R. Olander, J. Chem. Eng. Data 8, (1963) 31.
- [37] J.D. Hatfield, O.W. Edwards, R.L. Dunn, J. Phys. Chem. 70, (1966) 2555.
- [38] J.G. Albright, D.G. Miller, J. Sol. Chem. 4, 809 (1975).
- [39] D.G. Leaist, R.A. Noulty (*Multicomponent Diffusion of Aqueous Sodium Carbonate and Aqueous Sodium Bicarbonate*), Can. J. Chem. 63, 2319 (1985).
- [40] D.G. Leaist (*Coupled Diffusion Produced by Hydrolysis of Aqueous Potassium Phosphate*), J. Sol. Chem. 14, 709 (1985).
- [41] D.G. Leaist (*Isothermal Diffusion in Aqueous Solutions of Chlorine: A Ternary Process*), J. Phys. Chem. 89, 1486 (1985).
- [42] V.M.M. Lobo; *Corrosão e Protecção de Materiais*-8 n.º 1,3 (1989)
- [43] V.M.M. Lobo; *Tese de Doutoramento –Diffusion and Thermal diffusion in Solutions of Electrolytes*, University of Cambridge (1971)
- [44] Tyrrel, H. J. V., J. Chem. Ed., 41, 397 (1964)

-
- [45] Koike, M., Fujii, H., *Biomaterials* 22, 2931 (2001)
- [46] R. Callendar, D.G. Leaist, *J. Sol. Chem.* 35, 353 (2006).
- [47] H.M. Halvorsen, E. Wynal, M.R. MacIver, D.G. Leaist, *J. Chem. Eng. Data* 52, 442 (2007).
- [48] J.G. Albright, R. Mathew, D.G. Miller, *J. Phys. Chem.* 91, 210 (1987).
- [49] D. G. Leaist, L. Hao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89 (1993) 2775-2782.
- [50] Z. Deng, D. G. Leaist, *Can. J. Chem.*, 69 (1991) 1548-1553.
- [51] A.C.F. Ribeiro, S.M.N. Simões, V.M.M. Lobo, A.M.T.D.P.V. Cabral, F.J.B. Veiga, M.A. Estes, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 2192- 2194.
- [52] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2nd Ed., Butterworths, London, 1959.
- [53] H.S. Harned, B.B. Owem, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, 3rd Ed. Reinhold Pub. Corp, New York (1964) 181-233.
- [54] D. G. Leaist, L. Hui, *J. Phys. Chem.*, 94, 8741-8744,(1990)
- [55] E. L. Cussler,, *Diffusion Mass Transfer In Fluid Systems*, University of Minesota (1984).
- [56] Wakeham, W. A., Nagashima, A., Sengers, J. V., *Measurement of the Transport Properties of Fluids*, IUPAC (1991).
- [57] D. G. Leaist, *J. Phys. Chem.*, 94, 5180-5183 (1990)
- [58] R. Callendar, D. G. Leaist, *J. Sol. Chem.*, 35, 3, (2006)